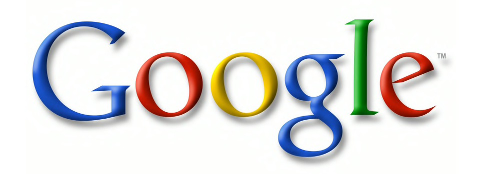
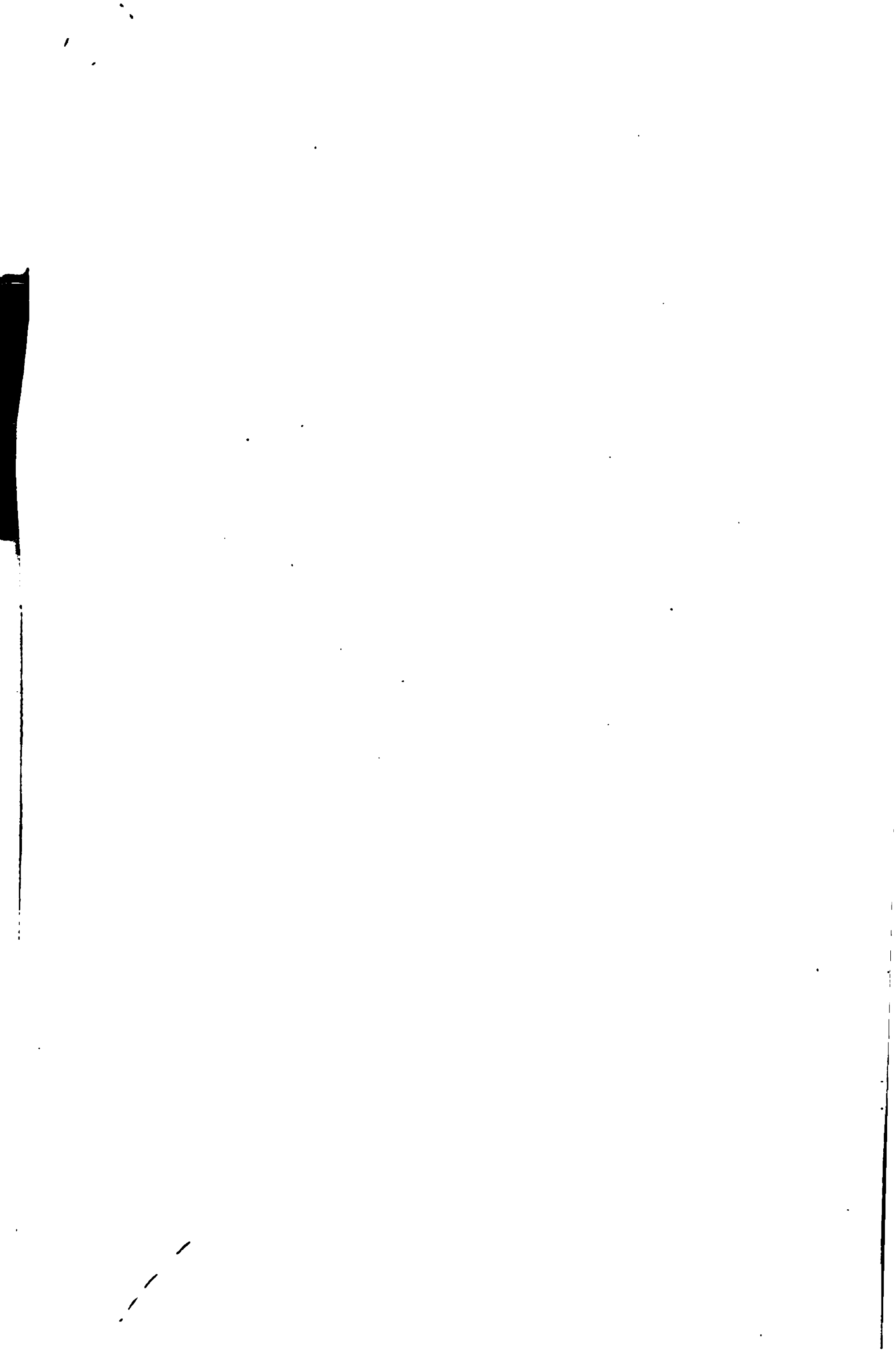



Phys
3516.3


HARVARD
UNIVERSITY
LIBRARY





Encyclopädie

der

Electrochemie.

X. Band.

Der
elektrische Widerstand
der Metalle.

Von

C. Liebenow.

Mit 9 Abbildungen im Text.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1897.

Vorwort.

Ist l die Länge eines linearen Leiters, q sein Querschnitt, π die Potentialdifferenz an seinen Enden und i die Stromstärke, so lautet bekanntlich das Ohm'sche Gesetz:

$$\pi = c \frac{l}{q} i.$$

Den Ausdruck $c \frac{l}{q}$ nennt man den „Widerstand" des Leiters und den Koeffizienten c den „spezifischen Widerstand" desselben.

Die Bezeichnung „Widerstand" hat wohl gelegentlich zu der Meinung geführt, als finde zwischen den in Bewegung befindlichen elektrischen Teilchen und den mehr oder weniger ruhenden Teilchen des Leiters selbst eine Art Reibung statt.

Für „elektrolytische" Leiter ist diese Vorstellung dahin präzisiert worden, dass nicht die Elektricität selbst es sei, welche sich an der Materie reibe; dieselbe sei vielmehr mit einem Teil der Materie zeitweise fest verbunden, und diese mit Elektricität beladene Materie fände bei ihrer Bewegung zwischen den übrigen materiellen Teilchen an diesen einen Widerstand, durch welchen die Geschwindigkeit des Überganges der Elektricität zwischen Punkten verschiedenen Potentials bestimmt werde.

Auf „metallisch" leitende Körper, bei welchen eine der übergehenden Elektricitätsmenge entsprechende „Wanderung" kleinster Teilchen des Körpers selbst nicht stattfindet, lässt sich diese Vorstellung nur schwer übertragen.

In dem Folgenden beabsichtige ich nun nachzuweisen, dass die an festen Metallen stattfindenden Erscheinungen so vor sich gehen, als ob thermoelektromotorische Gegenkräfte die schnelle Verschiebung der Elektricität in diesen Leitern verhindern. Hierdurch gewinnt zwar der Vorgang der „metallischen“ Leitung an sich in keiner Weise an Anschaulichkeit; auch werde ich die Frage, wie die Metalle die Elektricität zu leiten im stande sind, überhaupt nicht berühren. Bemisst man aber den Wert einer Hypothese nicht danach, ob sie zwischen Vorgängen, die für unsere Sinne unzugänglich sind, und solchen, von denen wir gewohnheitsmässig eine direkte Vorstellung zu besitzen glauben, eine Analogie herzustellen sucht; schätzt man sie vielmehr nur nach dem, was sie leistet, d. h. in welchem Masse sie zerstreut liegende Erfahrungen in einfacher Weise zu beschreiben gestattet, so wird man die entwickelten Ansichten einstweilen nicht wohl übergehen können. Denn ich werde zeigen, dass diese Hypothese nicht nur die sogenannten umkehrbaren thermischen Wirkungen elektrischer Ströme in metallischen Leitern, denen sie entnommen ist, sondern auch die nicht umkehrbaren zu verfolgen gestattet und ebenso über die eigentümliche, starke Vermehrung des Widerstandes, welche so häufig beim Vermischen zweier Metalle beobachtet wird, zahlenmässig Rechenschaft giebt.

Die aufgestellte Hauptgleichung für die Legierungen stellt den Widerstand eines aus zwei Metallen bestehenden festen Gemisches nebst dessen Temperaturkoeffizienten allgemein dar. Gleichzeitig ergiebt sich ein, wie mir scheint, völlig einwandfreies Kriterium, ob man es bei einer solchen Metallkomposition mit einer physikalischen Mischung (Legierung) oder etwa mit einer chemischen Verbindung der Komponenten zu thun hat.

Inhaltsverzeichnis.



Kapitel I.

Bemerkung.

In dem Nachfolgenden wird vorausgesetzt, dass die kleinsten Teile eines festen Metalles selbständige Körperchen von sehr kleinen Dimensionen, nämlich die „Moleküle“ des Metalles seien. Von den Molekülen wird angenommen, dass sie im allgemeinen aus noch kleineren Körperchen, den „Atomen“, welche eine weitere Teilung überhaupt nicht mehr gestatten, zusammengesetzt sind.

Man denke sich nun aus dem Gemisch zweier Metalle, in welchem keinerlei Veränderung der Moleküle stattgefunden haben möge, einen unendlich dünnen Cylinder herausgeschnitten. Der Radius dieses Cylinders sei so klein, dass die Dimensionen eines Moleküls dagegen noch sehr gross erscheinen. Ein solcher Faden besteht abwechselnd aus molekularen Teilen der beiden Metalle und gleicht so einer Thermosäule, die aus zwei Metallen in wechselnder Reihenfolge aufgebaut ist. Schaltet man denselben in den Stromkreis irgend einer Elektricitätsquelle ein, so kann — falls der Faden überhaupt Elektricität zu leiten im stande ist — an denjenigen Stellen, in denen sich die Teilchen der beiden Metalle berühren, die bekannte Peltier-Erscheinung auftreten. Da hier jedoch die Länge der einzelnen Thermoelemente ausserordentlich klein ist, so fragt es sich, ob die Summe

der entstehenden thermoelektromotorischen Kräfte überhaupt einen endlichen Betrag erreichen kann. Es ist daher, ehe sich über die in einer solchen Säule etwa auftretenden elektromotorischen Kräfte etwas aussagen lässt, nötig, das Verhalten einer Thermosäule aus Elementen von unendlich kleiner Länge eingehender zu untersuchen.

Kapitel II.

Thermosäule aus Elementen von unendlich kleiner Länge.

---

1. Der scheinbare Widerstand.

Voraussetzung a: Alle Elemente sind von gleicher Länge.

Aus einem Metalle (α) sei eine sehr grosse Anzahl sehr dünner ebener Plättchen gebildet. Die Dicke der Plättchen sei dl_α, ihr Querschnitt q. Die gleiche Anzahl Plättchen sei ferner aus einem zweiten Metalle (β) hergestellt. Die Dicke dieser Plättchen sei dl_β, während ihr Querschnitt ebenfalls q sei. Aus diesen Plättchen sei eine Säule in der Weise aufgebaut, dass stets ein Plättchen des einen Metalles auf ein Plättchen des anderen folge. Schliesslich werde die Säule in ihrer Längsrichtung so stark zusammengepresst, dass überall eine innige Berührung zwischen den aufeinander lagernden Oberflächen der Plättchen stattfinde.

Um jeden Wärmeaustausch zwischen der Säule und der Umgebung abzuschneiden, werde die ganze Säule mit einer für Wärme undurchlässigen Hülle überzogen. Mit Hilfe einer äusseren elektromotorischen Kraft und entsprechender regulierbarer Widerstände werde schliesslich ein elektrischer Strom von der konstanten Intensität i durch dieselbe hindurchgeschickt.

Für die folgende Betrachtung wird von einem Widerstand der Plättchen an sich nach Art der Reibung überall abgesehen werden.

Ist die Länge der ganzen Säule gleich Eins, so ist, wenn

1) . . . . $\Sigma dl_\alpha = n$

gesetz wird:

2) . . . . $\Sigma dl_\beta = 1 - n$

Die Gesamtzahl aller Plattenpaare (Elemente) sei m; es ist also m eine sehr grosse Zahl.

Der Strom i, welcher die Plättchen senkrecht zu ihren Berührungsflächen durchfliesst, möge die bekannte Peltier-Erscheinung in ihnen hervorrufen, d. h. er möge bewirken, dass etwa an allen ungeraden Berührungsflächen (Übergang von α zu β) in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_1 entwickelt werde, während gleichzeitig an allen geraden Berührungsflächen (Übergang von β zu α) die Wärmemenge w_2 verschwinde.

Von dieser Wärmemenge setze ich voraus, dass sie überall nur in einerlei Weise von der Temperatur abhänge, d. h. dass bei einer bestimmten Temperatur die bei gleicher Stromstärke je nach der Richtung des Stromes erzeugte oder absorbierte Wärmemenge stets dieselbe sei. Man kann dann setzen

3) . . . . $w = i\psi(T)$.

Ich setze ferner voraus, dass die Funktion $\psi(T)$ sich überall stetig mit der absoluten Temperatur T ändere, und dass die Temperaturdifferenz zwischen den Endflächen des einzelnen Plättchens stets nur sehr klein bleibe; dann ist auch $\psi(T_1) - \psi(T_2)$ sehr klein und man kann zunächst ohne merklichen Fehler setzen

$$w_1 - w_2 = 0.$$

Ich betrachte nun ein einzelnes Plattenpaar (Element).

In Fig. 1 stelle das Rechteck $ACGE$ einen Längenschnitt desselben dar. BF ist die Projektion der Berührungsfläche des Plättchens α mit dem Plättchen β. In BF finde Wärmeentwickelung, in AE und CG Wärmeabsorption statt. Denkt man sich durch die Mitte der Plättchen parallel zu

den Berührungsflächen Ebenen (*bf*, *cg*, *dh*) gelegt, so stellen dieselben Ebenen dar, in welchen sich die Temperatur nicht ändert, so lange $w_1 = w_2$, d. h. so lange die in den Berührungsflächen entwickelten Wärmemengen gleich den absorbierten sind. Ferner sind die Abschnitte *abfe*, *bcgf* und *cdgh* Abschnitte von gleicher Wärmekapacität. Ist $\varkappa'$ die spezifische Wärme des Metalles α und $\varkappa''$ diejenige des Metalles β, sind ferner s' und s'' die spezifischen Gewichte dieser Metalle, so ist die Wärmemenge, welche nötig ist, die Temperatur des Plättchens α um 1° C. zu erhöhen

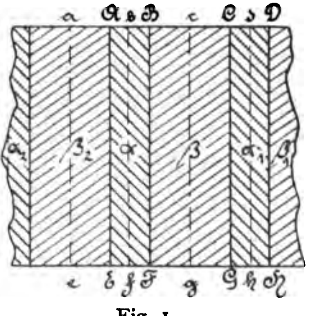


Fig. 1.

4) . . . . . . $k' = s'\varkappa' q\, dl_\alpha$.

Ebenso ergiebt sich für das Plättchen β

5) . . . . . . $k'' = s''\varkappa'' q\, dl_\beta$.

Um die Temperatur eines Plattenpaares um 1° C. zu erhöhen bedarf es also einer Wärmemenge

6) . . $k = k' + k'' = q(s'\varkappa' dl_\alpha + s''\varkappa'' dl_\beta)$.

Wären daher die Ebenen *bf* und *cg* für die Wärme undurchlässig, so würde die in der kleinen Zeit *dt* in *BF* entwickelte Wärme *dw* hinreichen, um die Temperatur der beiden sich an die Fläche *BF* anschliessenden Halbplättchen *bBfF* und *BcgF* um $dT = 2\frac{dw}{k}$ zu erhöhen. Um den gleichen Betrag würde beim Stromdurchgang die Temperatur der von den Flächen *ae* und *bf*, sowie von *cg* und *dh* eingeschlossenen Abschnitte durch Wärmeabsorption in derselben Zeit *dt* sinken.

Sind dagegen in *bf* und *cg* keine für Wärme undurchdringliche Scheidewände vorhanden, so bleibt hier die Temperatur konstant. Nimmt man nun an, die Temperatur-

verteilung in den Plättchen sei von Beginn des Stromes ab eine lineare Funktion von dl_α resp. dl_β*), so würde die Hälfte der eben genannten Wärmemenge nötig sein, damit die Temperatur an der Berührungsfläche BF um dT erhöht werde.

Bezeichnet man endlich diejenige Wärmemenge, welche durch Wärmeleitung in der kleinen Zeit dt aus der sich erwärmenden Hälfte in die sich abkühlende übergeht, mit dw', so ist die in der Zeit dt in BF durch den Strom bewirkte Vermehrung der Temperatur

$$7) \quad \ldots \ldots \quad dT = \frac{4}{k}(dw - dw').$$

Um denselben Betrag sinkt die Temperatur in der gleichen Zeit dt in AE und CG.

Ist endlich τ die Temperaturdifferenz, welche zur Zeit t zwischen der warmen und kalten Berührungsfläche stattfindet, so ist, wenn $d\tau$ die Vermehrung dieser Differenz in der kleinen Zeit dt bezeichnet,

$$8) \quad \ldots \ldots \quad d\tau = 2dT,$$

mithin nach Gleichung 7)

$$9) \quad \ldots \ldots \quad d\tau = \frac{8}{k}(dw - dw').$$

Nun ist aber

$$10) \quad \ldots \ldots \quad dw = wdt.$$

$$11) \quad \ldots \quad dw' = \tau\left(\frac{q}{dl_\alpha}a + \frac{q}{dl_\beta}b\right)dt,$$

wenn a und b die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Metalle α und β für die Wärme (bezogen auf die Sekunde als Zeiteinheit) bedeuten, so dass man schreiben kann

$$12) \quad \ldots \quad d\tau = \frac{8}{k}\left[w - \tau\left(\frac{a}{dl_\alpha} + \frac{b}{dl_\beta}\right)q\right]dt.$$

*) Thatsächlich wächst die Temperatur an den Berührungsflächen selbst (resp. sinkt daselbst) noch schneller, als nach der obigen Annahme, so dass der stationäre Zustand noch früher eintritt, als dies nach der obigen Annahme ohnedies schon der Fall ist.

Setzt man der Kürze halber

13) . . . . $\frac{8}{k} w = \nu$

und

14) . . . . . . $\frac{q}{w}\left(\frac{a}{dl_\alpha} + \frac{b}{dl_\beta}\right) = \mu.$

so ist

15) . . . . . . $d\tau = \nu(1 - \mu\tau)dt.$

Hieraus ergiebt sich durch Integration unter Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $\tau = 0$ wird:

16) . . . . . . $\tau = \frac{1}{\mu}(1 - e^{-\mu\nu t}).$

Da nun $dl_\alpha = \frac{n}{m}$

und $dl_\beta = \frac{1 - n}{m}$

ist, so erhält man, wenn man

17) . . . . $\frac{a(1 - n) + bn}{n(1 - n)} = \varrho$

und

18) . . . . $\frac{8}{s'\varkappa' n + s''\varkappa''(1 - n)} = \sigma$

setzt

19) . . . $\tau = \frac{w}{m\varrho q}(1 - e^{-\sigma\varrho m^2 t})$

Nun ist ferner erfahrungsmässig die elektromotorische Kraft π des einzelnen Thermoelements gleich der Temperaturdifferenz τ an den Endflächen multipliziert mit einem gewissen Faktor, welcher ausser von den gewählten Einheiten sowohl von der Natur der sich berührenden Metalle als auch von der mittleren Temperatur der beiden Lötstellen abhängt. Bezeichnen wir denselben mit $\varphi(T)$, so ist

20) . . . . . . $\pi = \varphi(T)\tau,$

21) . . . $\pi = \varphi(T)\frac{w}{m\varrho q}(1 - e^{-\sigma\varrho m^2 t}).$

Da in der ganzen Säule m Elemente hinter einander geschaltet sind, so hat man, um die durch den Strom i in der ganzen Säule hervorgerufene Gegenkraft zu berechnen, den obigen Ausdruck mit m zu multiplizieren; also

$$22) \quad \ldots \quad \Pi = m\pi = \varphi(T)\frac{w}{\varrho q}(1 - e^{-\sigma\varrho m^2 t}).$$

Hierin ist m eine sehr grosse Zahl, während σ und ϱ im allgemeinen von gewöhnlicher (endlicher) Grössenordnung sind. Mithin verschwindet das Glied $e^{-\sigma\varrho m^2 t}$ bereits für sehr kleine Werte von t, und man erhält für endliche t:

$$23) \quad \ldots\ldots \quad \Pi = \frac{w}{\varrho q}\varphi(T).$$

Da ferner

$$w = i\psi(T), \text{ s. Gl. 3)}$$

so ist

$$24) \quad \ldots\ldots \quad \Pi = \frac{i}{\varrho q}\psi(T)\varphi(T);$$

oder wenn

$$\psi(T)\varphi(T) = f(T),$$

$$25) \quad \ldots\ldots \quad \Pi = \frac{i}{\varrho q}f(T).$$

Setzt man ferner

$$26) \quad \ldots\ldots \quad \frac{f(T)}{\varrho q} = r,$$

so ist hiernach

$$27) \quad \ldots\ldots \quad \Pi = ri.$$

Nennt man r den „scheinbaren Widerstand" der Säule, so erhält man für diesen Widerstand nach Einsetzung des Wertes von ϱ nach Gleichung 17

$$28) \quad \ldots \quad r = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} \cdot \frac{f(T)}{q}.$$

Ist endlich die Länge der Säule nicht, wie bisher angenommen gleich Eins, sondern $= l$, so sind in dem Vorigen überall die Ausdrücke n und $(1-n)$ resp. m mit l zu multiplizieren und man erhält statt der vorigen Gleichung

$$29) \quad \ldots \quad r = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} \cdot \frac{l}{q}f(T).$$

Da die Dicke der Plättchen in dieser Gleichung überhaupt nicht vorkommt, so ist dieselbe für den scheinbaren Widerstand gleichgültig, so lange nur diese Dicke so klein bleibt, dass selbst bei hohen Stromdichten merkbare (d. h. endliche) Temperaturdifferenzen zwischen ihren Endflächen nicht auftreten, und so lange alle Elemente von gleicher Länge sind. Ob die letztere Bedingung, welche für die Untersuchung vorausgesetzt wurde, für die Gültigkeit der Gleichung überall notwendig ist, wird zunächst noch zu untersuchen sein.

Voraussetzung b: Die Elemente sind von ungleicher Länge.

Die Dicke der Plättchen, welche aus dem Metalle α hergestellt sind, sei ungleich und zwar der Reihe nach gleich λ'_α, λ''_α, λ'''_α u. s. w. und ebenso sei die Dicke der Plättchen aus dem Metalle β: λ'_β, λ''_β, λ'''_β u. s. w. Die Dicke aller Plättchen sei sehr klein; ferner sei wie früher

$$\Sigma\lambda_\alpha = n \quad \text{und}$$
$$\Sigma\lambda_\beta = 1 - n.$$

Ein die Säule durchfliessender Strom von der Intensität i erzeuge an den geraden Übergangsstellen in der Zeiteinheit die Wärmemengen w_2, w_4, w_6 u. s. w., während an den ungeraden die Wärmemengen w_1, w_3, w_5 u. s. w. verschwinden mögen. Nachdem die Temperaturverteilung in der Säule stationär geworden, seien die Temperaturen in den Berührungsflächen der Reihe nach T_1, T_2, $T_3 \ldots$

Für die in der Zeiteinheit entwickelten resp. gebundenen Wärmemengen gilt dann ohne Rücksicht auf das Vorzeichen die Beziehung

$$30) \quad \frac{w_1}{\psi(T_1)} = \frac{w_2}{\psi(T_2)} = \frac{w_3}{\psi(T_3)} = \frac{w_4}{\psi(T_4)} = \text{etc.}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Temperaturen in den Berührungsflächen von der mittleren Temperatur der ganzen Säule nur sehr wenig verschieden seien, kann man setzen:

$$w_1 = w_2 = w_3 = w_4 \ldots = w.$$

Wird nun an irgend einer Berührungsfläche in der Zeiteinheit die Wärmemenge w erzeugt, während gleichzeitig in den beiden benachbarten Berührungsflächen je eine Wärmemenge w verschwindet, und fliesst durch das Plättchen α in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_α, durch das Plättchen β die Wärmemenge w_β von der warmen zur kalten Berührungsfläche, so ist, wenn der Zustand stationär sein soll,

$$31) \quad \ldots\ldots \quad w_\alpha + w_\beta = w.$$

Es bedarf daher diejenige sich abkühlende Berührungsfläche, welche durch das Plättchen α in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_α durch Leitung empfängt, noch eines Wärmezuschusses von der anderen Seite von der Grösse

$$w - w_\alpha$$

damit sich die Temperatur in ihr nicht ändere, da die Wärmemenge w in ihr in der Zeiteinheit verschwindet.

Da nun $w - w_\alpha = w_\beta$, so fliesst ihr, sobald der Zustand stationär geworden ist, von der anderen Seite in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_β zu. Auf diese Weise weiterschliessend erkennt man sofort, dass — sobald der Zustand stationär geworden ist — in allen Plättchen α in der Zeiteinheit durch einen beliebigen Querschnitt derselben die Wärmemenge w_α hindurchfliesst, während gleichzeitig eine Wärmemenge w_β jeden Querschnitt eines beliebigen Plättchens β in entgegengesetzter Richtung passiert. Hieraus folgt, dass nach Eintritt des stationären Zustandes das Temperaturgefälle in allen Plättchen α

$$32) \quad \ldots\ldots \quad \frac{dT}{d\lambda_\alpha} = \text{Const.}_\alpha$$

und in allen Plättchen β:

$$33) \quad \ldots\ldots \quad \frac{dT}{d\lambda_\beta} = -\text{Const.}_\beta \text{ ist.}$$

Hiernach kann man von einem Endpunkte der Säule beginnend die Temperaturen an sämtlichen Berührungsflächen berechnen. Ist nämlich T_1 die Temperatur an einem Ende der Säule, sind ferner λ_1, λ_2, λ_3 u. s. w. der Reihe

nach die Dicken der Plättchen, besteht endlich das erste Plättchen aus dem Metalle α, so ist die Temperatur der nächsten Berührungsfläche

$$34) \quad \ldots \quad T_2 = T_1 + \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha};$$

ferner ist die Temperatur der folgenden Berührungsflächen:

$$T_3 = T_2 - \lambda_2 \frac{dT}{d\lambda_\beta};$$

$$T_4 = T_3 + \lambda_3 \frac{dT}{d\lambda_\alpha};$$

$$T_5 = T_4 - \lambda_4 \frac{dT}{d\lambda_\beta}; \quad \text{u. s. w.}$$

Nun ist die elektromotorische Kraft des ersten Elements

$$35) \quad \ldots \quad \pi_1 = c_1 \left(T_2 - \frac{T_1 + T_3}{2} \right);$$

diejenige des zweiten Elements

$$\pi_2 = c_1 \left(T_4 - \frac{T_3 + T_5}{2} \right); \quad \text{u. s. w.}$$

Es wird also

$$36) \quad \Pi = \Sigma\pi = c_1 \left(-\frac{T}{2} + T_2 - T_3 + T_4 - T_5 \ldots - \frac{T_{2m+1}}{2} \right).$$

$$37) \quad \Pi = c_1 \Big[-\frac{T_1}{2} + \\ + T_1 + \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} - \\ - T_1 - \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} + \lambda_2 \frac{dT}{d\lambda_\beta} \\ \vdots \\ + \frac{1}{2}\left(- T_1 - \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} + \lambda_2 \frac{dT}{d\lambda_\beta} - \lambda_3 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} \ldots + \lambda_{2m} \frac{dT}{d\lambda_\beta} \right) \Big].$$

$$38) \quad . \; . \quad \Pi = \frac{c_1}{2}\left[(\lambda_1 + \lambda_3 + \lambda_5 + \lambda_7 \cdots \lambda_{2m-1})\frac{dT}{d\lambda_\alpha} + \right.$$
$$\left. + (\lambda_2 + \lambda_4 + \lambda_9 \cdots \lambda_{2m})\frac{dT}{d\lambda_\beta}\right].$$

$$39) \quad . \; . \quad \Pi = \frac{c_1}{2}\left[n\frac{dT}{d\lambda_\alpha} + (1 - n)\frac{dT}{d\lambda_\beta}\right].$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass sowohl die Reihenfolge als auch die Dicke der einzelnen Plättchen gleichgültig ist, so lange nur die in den einzelnen Berührungsflächen in der Zeiteinheit entwickelten resp. gebundenen Wärmemengen stets sehr nahe dieselben bleiben; mit anderen Worten: so lange die in den einzelnen Punkten der Säule auftretenden Temperaturen von der mittleren Temperatur derselben nur wenig abweichen.

Dies ist der Fall, sobald nur alle Plättchen hinreichend dünn gewählt sind. Unter diesen Umständen dürfen wir die oben für den scheinbaren Widerstand entwickelte Gleichung 29) auch für eine Thermosäule aus ungleich dicken Plättchen anwenden.

Es ist also

$$40) \quad . \; . \; . \quad r = \frac{n(1 - n)}{a(1 - n) + bn} \cdot \frac{l}{q} f(T)$$

und

$$41) \quad . \; . \; . \quad \Pi = \frac{n(1 - n)}{a(1 - n) + bn} \cdot \frac{l}{q} i f(T).$$

Letztere Gleichung hat die Form des Ohm'schen Gesetzes.

2. Beziehung zwischen den Funktionen $\psi(T)$ und $\varphi(T)$.

Die Funktionen $\psi(T)$ und $\varphi(T)$ sind nicht unabhängig voneinander, wie sich leicht zeigen lässt.

Wir haben bisher die kleine Differenz $w_1 - w_2$ vernachlässigt. Setzen wir

$$w_1 = w + dw$$
$$w_2 = w - dw,$$

so ist

$$42) \quad w_1 - w_2 = 2dw,$$

dw findet man durch Differentiation der Gleichung 3):

$$w = i\psi(T).$$

Bei konstantem i ergiebt sich

$$43) \quad dw = i\psi'(T)dT.$$

Nun ist ferner nach Gleichung 20):

$$\pi = \varphi(T)\tau;$$

und da $\tau = 2dT$

$$44) \quad dT = \frac{\pi}{2\varphi(T)}.$$

Mithin ist

$$45) \quad w_1 - w_2 = \pi i \frac{\psi'(T)}{\varphi(T)}.$$

$w_1 - w_2$ ist die in einem Element frei werdende Wärme. Multipliziert man dieselbe mit m, so erhält man die in der ganzen Säule in der Zeiteinheit frei werdende Wärmemenge W.

$$46) \quad W = \Pi i \frac{\psi'(T)}{\varphi(T)};$$

oder wenn W_t die in der Zeit t freiwerdende Wärme bezeichnet

$$47) \quad W_t = \Pi i t \frac{\psi'(T)}{\varphi(T)}.$$

Da nun erfahrungsmässig (seit Joule) diejenige Wärmemenge, welche durch einen elektrischen Strom erzeugt wird, wenn derselbe keine sonstige Arbeit leistet, unabhängig von der Temperatur ist und allein von $\Pi i t$ abhängt, so ist $\frac{\psi'(T)}{\varphi(T)}$ eine Konstante.

Drückt man W_t in Grammkalorien, Π in Volt, i in Ampère und t in Sekunden aus, so ist

$$48) \quad \frac{\psi'(T)}{\varphi(T)} = 0{,}24,$$

$$49) \quad \varphi(T) = \frac{\psi' T}{0{,}24};$$

d. h. die Temperaturfunktion, welche die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der mittleren Temperatur der Lötstellen (sehr kleine Temperaturdifferenzen vorausgesetzt) ausdrückt, ist proportional dem Differentialquotienten derjenigen Funktion, welche die Abhängigkeit der in der Zeiteinheit durch den Strom Eins in einer der Lötstellen entwickelten oder absorbierten Wärmemenge von der Temperatur ausdrückt.

Kapitel III.

Klassifizierung der metallischen Leiter.

Sind die Metalle aus Molekülen und diese wieder aus Atomen zusammengesetzt, so lässt sich eine grosse Mannigfaltigkeit von Kompositionen derselben denken, und es wird für das Folgende nützlich sein, die möglichen Kombinationen kurz zu betrachten, welche entstehen können, wenn höchstens zwei Arten von Atomen und ebenso höchstens zwei Arten von Molekülen in einer solchen Komposition vorhanden sind. Es ergeben sich dann nicht weniger als sechs verschiedene Gruppen.

Die erste Gruppe bilden naturgemäss die reinen Metalle. Sie sind dadurch charakterisiert, dass alle Moleküle untereinander und ebenso die Atome, welche das einzelne Molekül bilden, einander gleich sind.

Zur zweiten Gruppe gehören die einfachen Legierungen. Hier sind die Moleküle zweier Metalle gemischt. Während also die Moleküle ungleich sind, wird das einzelne Molekül nur von Atomen derselben Art gebildet.

Treten dagegen die Atome zweier Metalle zu neuen Molekülen zusammen und sind alle so gebildeten Moleküle einander gleich, so haben wir es mit einer reinen Metallverbindung zu thun (3. Gruppe).

Ist von zwei Metallen, welche beim Zusammenschmelzen eine Verbindung eingegangen sind, das eine im Überschuss vorhanden, so resultiert eine Legierung zwischen einer Metallverbindung und einem reinen Metall (4. Gruppe).

Können sich die Atome zweier Metalle in doppelter Weise miteinander zu Molekülen verbinden und sind beide Molekülarten mit einander gemischt, so erhält man eine Legierung aus zwei Metallverbindungen (5. Gruppe).

Endlich lässt sich sechstens der Fall denken, dass dieselben Atome nach Anzahl oder Gruppierung in verschiedener Weise zu Molekülen zusammentreten können. Mischt man dann zwei Arten solcher Moleküle, so entsteht eine Legierung, deren Grundstoff dasselbe metallische Element bildet.

Teilt man nun die vorstehend aufgezählten metallischen Leiter, je nachdem ihre Moleküle einander gleich oder ungleich sind, in zwei Klassen, so gehören zur ersten Klasse ausser den reinen Metallen auch die reinen Metallverbindungen.

Zur zweiten Klasse gehören die vier übrigen Gruppen, die ich speziell als Legierungen bezeichne, selbst wenn sie (Gruppe 6) nur Atome einer einzigen Art enthalten sollten. In diese beiden Klassen lassen sich auch ohne Weiteres alle metallischen Leitungen mit mehr als zwei Arten von Atomen oder Molekülen einreihen.

Kapitel IV.

Legierungen.

A) Theoretische Betrachtungen.

1. Aufstellung der Hauptgleichung für die Legierungen.

Sind in einem metallischen Leiter zwei Arten von Metallmolekülen völlig mit einander gemischt und ist die Elektricität (im gewöhnlichen Sinne) im stande, das Innere der Moleküle zu durchfliessen, so erscheint es nach dem Obigen ziemlich plausibel, dass thermoelektrische Gegenkräfte überall da auftreten können, wo der elektrische Strom gezwungen ist, von Molekülen des einen Metalles auf Moleküle des andern Metalles überzugehen. Hieraus würde dann wie bei der oben betrachteten Thermokette ein besonderer, scheinbarer Widerstand einer solchen Legierung resultieren, der alle Eigenschaften der gewöhnlichen Widerstände besitzen muss.

Ich setze daher voraus, dass neben dem Widerstand, welchen zwei neben einander liegende Prismen von gleicher Länge aus zwei verschiedenen reinen Metallen dem elektrischen Strom gemeinsam darbieten, wenn derselbe beide gleichzeitig der Länge nach parallel durchfliesst, im allgemeinen noch jener besondere scheinbare Widerstand auftritt, sobald die Moleküle beider Metalle durch Zusammenschmelzen innig gemischt werden und aus dem Ganzen ein einziges Prisma von gleicher Länge wie die vorigen geformt wird.

Von diesem scheinbaren Widerstande nehme ich an, dass er sich zu jenem anderen ursprünglichen Widerstande, welchen man vorläufig als den wirklichen Widerstand betrachten mag, einfach addiere, wie sich derselbe in der Thermosäule zu dem ursprünglichen Widerstand einfach addiert.

Ist daher bei 0° Cels. dieser wirkliche Widerstand A_0, jener scheinbare dagegen B_0 und deren Summe C_0, sind ferner α, β und γ die betreffenden Temperaturkoëffizienten, ist endlich t die Temperatur in Celsiusgraden, so wird:

50) . $C_0 (1 + \gamma t) = A_0 (1 + \alpha t) + B_0 (1 + \beta t)$.

Diese Gleichung soll in dem Folgenden die Hauptgleichung für die Legierungen, A_0 resp. $A_0(1 + \alpha t)$ das primäre und B_0 resp. $B_0(1 + \beta t)$ das sekundäre Glied derselben heissen.

Von B_0 setze ich voraus, dass es die Form der Gleichung 29 besitze. A_0 berechnet sich in bekannter Weise als reziproker Wert der Summe der Leitungsfähigkeiten der beiden die Legierung bildenden Bestandteile. Für α setze ich vorläufig allgemein den Zahlenwert 0,004, welcher mit dem Temperaturkoeffizienten der meisten reinen Metalle nahezu übereinstimmt. β ergiebt sich aus den Beobachtungen.

2. Allgemeine Folgerungen aus der Hauptgleichung.

Ich werde nun einige allgemeine Folgerungen aus der Hauptgleichung ziehen unter der Voraussetzung, dass das sekundäre Glied derselben nur von dem thermoelektrischen Verhalten der Moleküle, sowie von deren innerer Wärmeleitungsfähigkeit abhängt.

Von dem Temperaturkoeffizienten sehe ich vorläufig ab.

Die Gleichung hat dann die Form:

51) . . . . . . $C_0 = A_0 + B_0$.

Sind alle Moleküle gleichartig, so fällt das sekundäre Glied B_0 fort. Ausser für die reinen Metalle gilt

dies nach dem vorigen auch für die Metallverbindungen.

Dagegen nimmt das sekundäre Glied bei den Legierungen im allgemeinen einen von Null verschiedenen Wert an und es wird für l und $q = 1$

$$52) \quad \ldots \quad B_0 = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} f(T_0).$$

Hierin ist a und b die innere Wärmeleitefähigkeit der beiden Arten von Molekülen.

Nach den Regeln der Differentialrechnung ergiebt sich sofort, dass B_0 zu einem Maximum oder Minimum wird, wenn

$$53) \quad \ldots \quad n = \frac{a - \sqrt{ab}}{a-b}$$

oder übersichtlicher:

$$54) \quad \ldots \quad n = \frac{1}{1+\sqrt{\frac{b}{a}}}.$$

Da a und b stets positive Grössen sind, so ist es auch $\frac{b}{a}$. Lässt man nun $\frac{b}{a}$ das ganze Intervall von 0 bis $+\infty$ durchlaufen, so ergeben sich algebraisch wegen des Wurzelzeichens überall zwei Werte von n, welche B_0 zu einem Minimum oder Maximum machen. Wie man sofort sieht, liegt von diesen der eine (nämlich für ein Maximum) innerhalb der Grenzen 0 und $+1$, während der andere (für ein Minimum) ausserhalb derselben liegt. Da nun n als Teil eines Ganzen nur Werte zwischen 0 und $+1$ annehmen kann, so ergiebt sich hieraus, dass B_0 stets ein Maximum, aber auch nur ein einziges besitzt.

Mit anderen Worten: Mischt man die Moleküle zweier metallischer Leiter, so nimmt das sekundäre Glied bei wachsenden Mengen der einen bis zu einem Maximum zu, um bei noch grösserem Zusatz wieder abzunehmen.

3. Der Temperaturkoeffizient.

Aus der Hauptgleichung

$$C_0(1+\gamma t) = A_0(1+\alpha t) + B_0(1+\beta t)$$

folgt unmittelbar

$$55) \quad \ldots\ldots \quad \gamma = \frac{A_0\alpha + B_0\beta}{C_0}.$$

Erfahrungsgemäss besitzt der Temperaturkoeffizient der reinen Metalle fast überall den relativ hohen Wert von etwa 0,004. Ob β ebenfalls überall nahezu gleichen Wert besitzt, müssen die Beobachtungen zeigen.

B) Beobachtungen von Matthiessen.

1. Allgemeine Beobachtungen. Der Temperaturkoeffizient.

Vor etwa 40 Jahren begann Matthiessen seine klassischen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen, deren Resultate in Poggendorff's Annalen niedergelegt sind.

Matthiessen theilte auf Grund seiner Beobachtungen die Metalle in zwei Klassen, nämlich*):

„*Klasse A: Diejenigen Metalle, welche, wenn miteinander legiert, die Elektricität im Verhältnis ihrer relativen Volumina leiten; Klasse B: diejenigen Metalle, welche, wenn mit einem Metalle der Klasse A oder miteinander legiert, die Elektricität nicht in dem Verhältnis ihrer Volumina leiten, sondern stets schlechter.*

Zur Klasse A gehören Blei, Zinn, Kadmium und Zink“ u. s. w.

Wir ziehen hieraus sofort einen Schluss auf den Temperaturkoeffizienten. Ist nämlich $B_0 = 0$, so wird

$$56) \quad \ldots\ldots \quad \gamma = \alpha;$$

mit anderen Worten: der Temperaturkoeffizient der Legierungen aus den Metallen, deren Widerstand sich direkt aus

*) Pogg. Ann. 110, S. 191, 1860.

den Widerständen der Komponenten berechnen lässt, muss einen ebenso hohen Wert besitzen, wie derjenige der reinen Metalle, ein Resultat, das von Matthiessen und Vogt vollauf bestätigt wird.*)

Für die Legierungen aus den Metallen der Gruppe B, deren Temperaturkoeffizient stets kleiner ist, als derjenige ihrer Bestandteile, stellen Matthiessen und Vogt den Satz auf, dass sich verhält:

$$P_{\text{beob.}} : P_{\text{ber.}} = \lambda_{100\,\text{beob.}} : \lambda_{100\,\text{ber.}}$$

Hierin bedeutet $P_{\text{beob.}}$ die beobachtete prozentische Abnahme der Leitfähigkeit, wenn die Legierung von 0° C. auf 100° C. erwärmt wird; $P_{\text{ber.}}$ dieselbe prozentische Abnahme für die reinen Metalle (nämlich 29,307); $\lambda_{100\,\text{beob.}}$ ist die beobachtete und $\lambda_{100\,\text{ber.}}$ die aus den Bestandteilen berechnete Leitfähigkeit bei 100° C.

Durch Umformung gelangen Matthiessen und Vogt zu dem weiteren Ausdruck für diese Beziehung:

$$57) \quad W_{0\,\text{ber.}} - W_{100\,\text{ber.}} = W_{0\,\text{beob.}} - W_{100\,\text{beob.}}$$

der direkt mit unserer Hauptgleichung vergleichbar ist, da W den Widerstand bezeichnet. Es ist dann:

$$\begin{aligned} W_{0\,\text{ber.}} &= A_0, \\ W_{100\,\text{ber.}} &= A_0(1 + 100\alpha), \\ W_{0\,\text{beob.}} &= C_0, \\ W_{100\,\text{beob.}} &= C_0(1 + 100\gamma). \end{aligned}$$

Wir haben somit als Erfahrungssatz die Gleichung:

$$A_0 - A_0(1 + 100\alpha) = C_0 - C_0(1 + 100\gamma),$$

oder

$$100\,\alpha\,A_0 = 100\,\gamma\,C_0,$$

d. h.

$$58) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \gamma = \frac{A_0\alpha}{C_0}.$$

Nun ist nach Gleichung 55):

$$\gamma = \frac{A_0\alpha + B_0\beta}{C_0},$$

---

*) Vergl. Pogg. Ann. 122, S. 19, 1864.

ein Ausdruck, der in den vorstehenden übergeht, wenn man

$$\beta = 0$$

setzt.

Dieser Erfahrungssatz ist von besonderem Interesse, da er a priori kaum zu erwarten war.

Für die Bedingung $\beta = 0$ können zwei Ursachen vorliegen, wie aus der Gleichung

$$B_0 = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} f(T)$$

hervorgeht. Ist nämlich $f(T)$ von der Temperatur abhängig, so müssen, um dieselbe zu erfüllen, a und b in derselben Weise von der Temperatur abhängen.

Nun ist die Änderung derjenigen Wärmeleitefähigkeit der Metalle mit der Temperatur, die wir beobachten, stets nur klein. Wenn sich daher die innere Wärmeleitefähigkeit der Moleküle nicht wesentlich in Bezug auf den Temperatureinfluss von der Wärmeleitefähigkeit der Metallmassen unterscheidet, so darf auch $f(T)$ nur wenig von der Temperatur abhängen.

Ist aber $f(T) = \text{Const.}$, so ergiebt sich

59) . . . . $\psi(T)\psi'(T) = \text{Const.}$

60) . . . . $\psi(T) = CT^{\frac{1}{2}}$.*)

61) . . . . $\psi'(T) = \frac{C}{2}T^{-\frac{1}{2}}$.

62) . . . . $f(T) = \frac{C^2}{2 \times 0{,}24} = 2{,}08\, C^2$.

Wir werden im folgenden

63) . . . . $2{,}08\, C^2 = \mu$

setzen.

2. Spezielle Beobachtungen.

Ich werde jetzt die erlangte Kenntnis des Temperaturkoeffizienten dazu benutzen, zwei Beobachtungsreihen Mat-

*) Natürlich würde auch $\psi(T) = C\sqrt{T+c}$ obiger Bedingung genügen, doch ist hier jedenfalls $c = 0$ zu setzen.

thiessens auf 0° C. zu reduzieren, um sie mit der Hauptgleichung vergleichen zu können. Zur bequemen Umrechnung dient die Gleichung

64) . . . . . $C_0 = C_t - A_0 \alpha t,$

welche unmittelbar aus der Hauptgleichung folgt, wenn man $\beta = 0$ und C_t für $C_0(1 + \gamma t)$ setzt.

Es liegen von Matthiessen drei besonders vollständige Beobachtungsreihen vor, nämlich die Kombinationen von Gold, Silber und Kupfer. Das meiste Zutrauen werden wir von vornherein der Goldsilberreihe schenken, da diese Edelmetalle am leichtesten in grosser Reinheit zu erhalten sind, während das Kupfer meistens geringe Spuren von Oxyd und sonstigen Verunreinigungen enthält, welche dann erfahrungsgemäss grosse Abweichungen von dem Widerstand der reinen Legierung erzeugen.

a) Goldsilberlegierungen von Matthiessen.*)

Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Menge des in der Goldsilberlegierung enthaltenen Goldes in Volumenprozenten. Spalte 2 giebt unter $L_{beob.}$ die von Matthiessen und Holzmann gemessene Leitungsfähigkeiten der Legierungen bei der Temperatur t in Celsiusgraden, welche daneben in Spalte 3 verzeichnet ist. Hierbei ist die Leitungsfähigkeit des reinen Silbers bei 0° gleich 100 gesetzt. Spalte 4 zeigt unter $L_{ber.}$ die von Matthiessen und Holzmann berechnete mittlere Leitungsfähigkeit des Metallgemisches bei 0° C. Hieraus sind durch Multiplikation der Reziproken mit 1,5623 die entsprechenden Widerstände etwa in Ohm erhalten und in Spalte 5 und 6 unter C_t und A_0 eingetragen. Aus diesen sind mit Hilfe der Beziehung

65) . . . . $C_0 = C_t - 0{,}004\, A_0\, t$

die in Spalte 7 wiedergegebenen Werte gefunden.

---

*) Poggend. Ann. 110, 1860, S. 219.

Widerstand von Goldsilberlegierungen bei 0° C.

Gold %	Lbeob.	t	Lber.	C_t	A_0	C_0	C_0 ber.	Diff. × 10⁴
98,81	59,09	25,1	73,25	0,02644	0,02132	0,0243	0,0251	— 8
98,23	53,24	25,7	73,41	0,02934	0,02128	0,0271	0,0269	+ 2
97,27	48,86	25,9	73,67	0,03197	0,02121	0,0298	0,0298	0
94,07	38,12	26,4	74,54	0,04097	0,02096	0,0388	0,0391	— 3
88,80	28,58	26,6	75,96	0,05456	0,02057	0,0524	0,0532	— 8
85,61	24,99	21,5	76,83	0,06251	0,02033	0,0608	0,0609	— 1
79,86	20,91	20,2	78,38	0,07471	0,01993	0,0731	0,0732	— 1
66,47	16,20	21,0	82,01	0,09643	0,01905	0,0948	0,0944	+ 4
49,79	14,59	22,2	86,52	0,10707	0,01805	0,1055	0,1044	+11
33,14	16,30	19,9	91,03	0,09584	0,01716	0,0945	0,0955	—10
19,86	20,91	21,2	94,62	0,07471	0,01651	0,0733	0,0739	— 6
14,18	25,29	19,9	96,16	0,06177	0,01625	0,0605	0,0604	+ 1
11,02	29,87	19,5	97,02	0,05230	0,01610	0,0511	0,0518	— 7
5,84	41,19	20,5	98,42	0,03793	0,01587	0,0366	0,0361	+ 5
2,68	56,54	23,8	99,27	0,02763	0,01574	0,0261	0,0254	+ 7
1,74	60,63	23,9	99,58	0,02577	0,01569	0,0243	0,0221	+22
1,14	73,85	22,1	99,68	0,02115	0,01567	0,0198	0,0198	0

$$C_0 \text{ ber.} = \frac{0,057611}{3,6876 - n} + 2,5640 \frac{n(1-n)}{6,9231 + n}.$$

Spalte 8 enthält die durch die Hauptgleichung bestimmten Werte, wenn für die betreffenden Konstanten die folgenden Zahlen gesetzt werden:

$$66) \quad . \quad . \quad C_0 = \frac{1}{\frac{n}{\alpha_1} + \frac{1-n}{\beta_1}} + \frac{n(1-n)\mu}{a(1-n) + bn}$$

α_1 = spez. Widerstand des Goldes = 0,021436

β_1 = „ „ „ Silbers = 0,015623

a = innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Goldes = 1,

b = innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Silbers = 1,14444,

μ = 0,37036.

Zur bequemeren Rechnung ist die Gleichung auf die der Tabelle beigefügte Form gebracht. Spalte 9 endlich giebt die

Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung. Bedenkt man, dass ein Zusatz von nur 1 % Gold zum Silber die Leitungsfähigkeit desselben um ca. 20 % ändert, und dass Kohle, Phosphor etc. bereits in Spuren als Verunreinigung sehr energisch auf die Leitfähigkeit der Metalle einwirken, so muss die Übereinstimmung eine ausgezeichnete genannt werden.

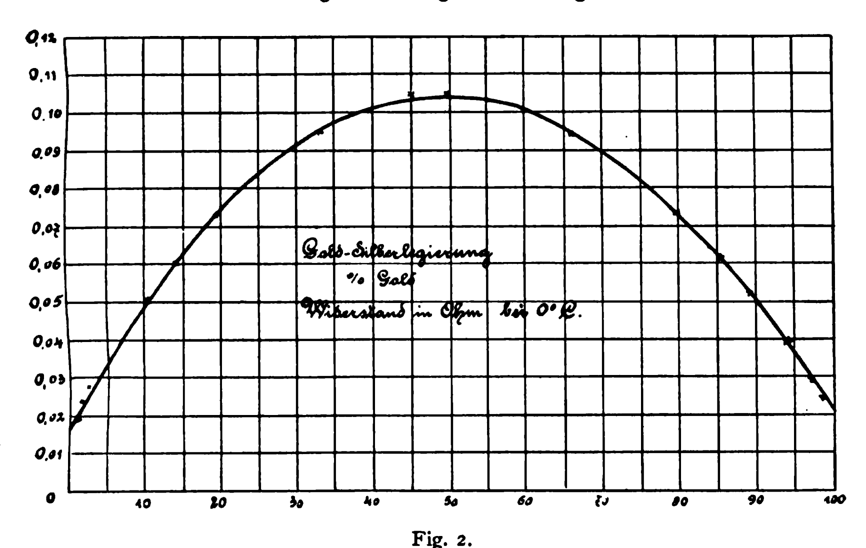


Fig. 2.

Dieselbe zeigt noch besonders die Kurve Fig. 2. Es bedeuten hier die Abscissen die Volumenprozente Gold, während die Ordinaten den Widerstand anzeigen. Die aus Matthiessens Beobachtungen abgeleiteten Werte sind als Kreuze (×) eingetragen.

b) Goldkupferlegierungen von Matthiessen.

Weniger gut stimmt die Reihe der Goldkupferlegierungen mit der Rechnung überein. Die entsprechenden Konstanten sind hier:

$\alpha_1 = 0{,}021436$ = spez. Widerstand des Goldes,

$\beta_1 = 0{,}01677$ = spez. Widerstand des Kupfers,

$a = 1 =$ innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Goldes,

$b = 0{,}5 =$ innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Kupfers,

$\mu = 0{,}33585.$

Für die Rechnung bequemer:

$$67) \quad . \quad . \qquad C_0 = \frac{0{,}07721}{4{,}605 - n} + 0{,}6717 \frac{n(1-n)}{2-n}.$$

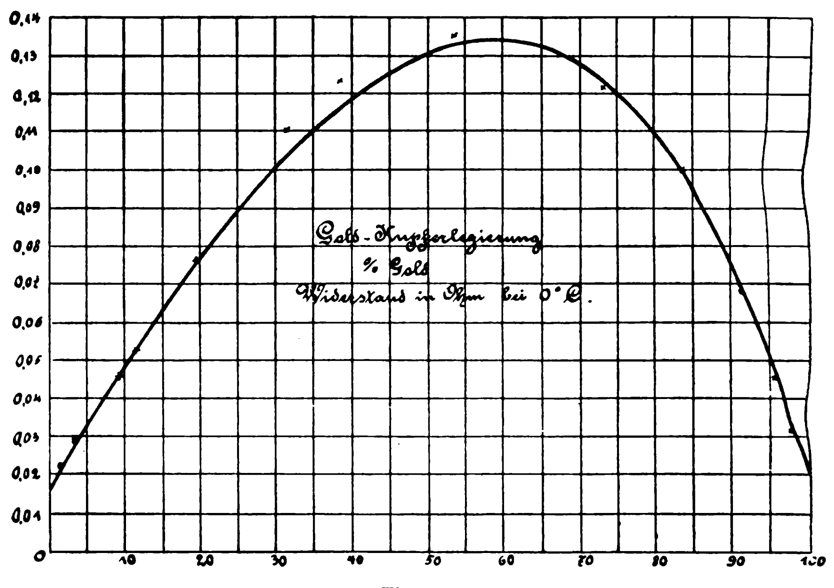


Fig. 3.

Hiernach sind die Ordinaten der Kurve Fig. 3 berechnet; die aus den Beobachtungen Matthiessens abgeleiteten Werte sind wieder als Kreuze (×) eingetragen.

Die Übereinstimmung ist hier allerdings schlechter als bei Goldsilberlegierungen, darf aber unter den angeführten Umständen immerhin als sehr befriedigend angesehen werden.

C) Nochmals der Temperaturkoeffizient. Nickel-Kupferlegierungen von Feussner.*)

Betrachtet man den Ausdruck (Gl. 58):

$$\gamma = \frac{A_0}{C_0} \alpha,$$

so sieht man sofort, dass γ hier stets eine postive Grösse sein muss, da A_0, α und C_0 nur positive Grössen sind. Nun aber sind in der Technik Legierungen bekannt geworden, für welche γ auch negative Werte besitzt. Es liegen hierüber ganz unzweifelhafte Messungen von Feussner vor, und es folgt daraus, dass die von Matthiessen aufgestellte Beziehung nicht überall in voller Strenge gültig sein kann. Kehren wir daher zu der Grundformel für den Temperaturkoeffizienten (Gleichung 55):

$$\gamma = \frac{A_0 \alpha + B_0 \beta}{C_0}$$

zurück, so muss in diesen Fällen β irgend einen von Null verschiedenen und zwar negativen Wert besitzen.

Feussner hat aufs Sorgfältigste u. A. die Widerstände und deren Temperaturkoeffizienten einer Reihe von Nickelkupferlegierungen gemessen, die von der Firma Basse und Selve in Altena hergestellt waren. Leider enthielten dieselben neben dem Nickel und Kupfer Verunreinigungen in nicht unbeträchtlicher Menge, wie man aus der folgenden kleinen Tabelle ersieht, so dass ich mich nur zögernd an die Auswertung der Konstanten für die Nickel-Kupferreihe gewagt habe; doch sind die Resultate von hinreichender Wichtigkeit, um sie hier mitzuteilen.

Es wurden 12 Legierungen untersucht, welche nachfolgende Bestandteile enthielten:

---

*) Verhandl. des internat. Elektriker-Kongresses zu Frankfurt a. M. 1891. 2. Hälfte. S. 94.

Nr.	*Ni* %	*Cu* %	*Mn* %	*Fe* %	*Zn* %
1.	10,04	89,95	Sp	0,15	—
2.	16,01	83,97	Sp	0,15	—
3.	20,04	79,76	Sp	0,13	—
4.	24,07	74,92	0,02	0,58	0,70
5.	29,94	60,68	0,36	0,36	—
6.	41,25	58,61	0,70	0,37	—
7.	46,18	54,05	0,52	0,37	—
8.	49,36	49,76	0,33	0,54	—
9.	56,37	43,96	Sp	0,34	—
10.	62,02	38,44	Sp	0,34	—
11.	89,46	7,59	1,4	1,19	0,271
12.	93,66	3,86	1,45	1,03	0,220

Die beiden letzten Legierungen enthalten soviel fremde Stoffe, dass sie überhaupt nicht mehr als einfache Nickel-Kupferlegierungen angesehen werden können; ich habe sie daher bei der Bestimmung der Konstanten ausgeschlossen. Für die übrigen werden die Widerstände für 0° C. mit einer genügenden Annäherung durch die Formel

$$68)\quad C_0 = \frac{1}{7{,}7\,n + 55\,(1 - n)} + \frac{2{,}42}{\dfrac{1{,}5}{n} + \dfrac{1}{1 - n}}$$

dargestellt (Fig. 4).

Hierin bedeutet n die in der Legierung enthaltene Menge des Nickels in Teilen des Ganzen.

Die zugehörigen Werte von β findet man, wenn man in die Formel

$$69)\quad \ldots\ldots\quad \beta = \frac{C_0\gamma - A_0\alpha}{B_0}$$

$C_0\gamma$ aus den Beobachtungsdaten, $A_0\alpha$ und B_0 aber aus den berechneten Werten einsetzt. Man erhält dann folgende Werte:

% Nickel	10	16	20	24	30	41	46	49,4	56	62
$-\beta \times 10^5$	32	106	92	106	133	286	287	220	280	300

Die absoluten Werte von β nehmen also mit wachsendem Nickelgehalt im Allgemeinen zu. —

Ist β von Null verschieden, wie es hier thatsächlich der Fall ist, so sind hierfür zwei Ursachen möglich. Ent-

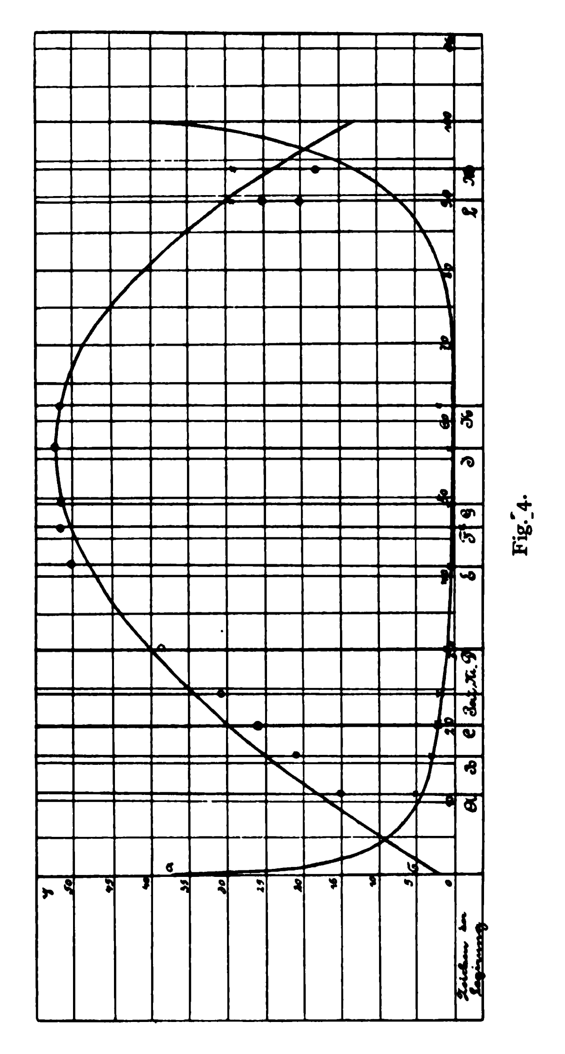


Fig. 4.

weder ist $f\ (T)$ nicht konstant, oder die innere Wärmeleitefähigkeit der Moleküle ändert sich mit der Temperatur.

$f(T)$ ist nur von der Natur der einander berührenden Moleküle abhängig und hat mit den Mengenverhältnissen derselben offenbar nichts zu thun. Die obigen Werte von β können daher nicht wohl von einem hier abweichenden Verhalten von $f(T)$ herrühren. Es bleibt dann nur der zweite Fall übrig, in welchem β sich thatsächlich mit den Mengen ändern muss. Ist ε der Temperaturkoeffizient der inneren Wärmeleitefähigkeit der Nickelmoleküle und ζ derjenige der inneren Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle, so ergiebt sich die Beziehung

$$70) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \beta = -\frac{a(1-n)\varepsilon + bn\zeta}{a(1-n)+bn}$$

worin wieder wie oben die innere Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle $b = 1$ und diejenige der Nickelmoleküle $a = 1{,}5$ zu setzen ist. n ist die Menge des Nickels in Teilen des Ganzen.

Stellt man nun die Werte von β in gewöhnlicher Weise als Ordinaten für die zugehörigen Nickelmengen als Abscissen graphisch dar, so schliessen sich dieselben einigermassen einer nahezu geraden Linie an, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht. Wir schliessen daraus, dass ε sehr klein ζ gegenüber ist. Setzen wir daher $\varepsilon = 0$, so ergiebt sich

$$71) \quad . \quad . \quad . \quad \zeta = -\frac{a(1-n)+bn}{bn}\beta.$$

Man erhält dann Werte von ζ, die um den Mittelwert $+ 0{,}000668$ unregelmässig schwanken, und hat jetzt diesen Wert in die Hauptformel einzusetzen. Es ergiebt sich dann:

$$72) \quad C_0(1+\gamma t) = \frac{1 + 0{,}004\,t}{7{,}7\,n + 55(1-n)} + \frac{2{,}42}{\frac{1{,}5}{n} + \frac{1+0{,}0007\,t}{1-n}}$$

Für die bequeme Berechnung von γ dient nach einer leichten Umformung der Ausdruck

$$73) \quad . \quad . \quad \gamma = \frac{0{,}004\,A_0 - \frac{0{,}0014\,n}{3-n}B_0}{C_0}.$$

Die hiernach berechneten Werte neben den beobachteten giebt folgende Tabelle, sowie die Kurve Fig. 4.

Nr.	% *Ni*	C_0 beob.	C_0 ber.	γ beob.	γ ber.
1.	10	0,15	0,170	0,0005	0,00042
2.	16	0,215	0,251	0,0003	0,00026
3.	20	0,265	0,299	0,00025	0,00021
4.	24	0,31	0,332	0,0002	0,00016
5.	30	0,385	0,394	0,00013	0,00010
6.	41,3	0,50	0,480	— 0,00004	0,00002
7.	46,2	0,52	0,508	— 0,00003	0,00000
8.	49,4	0,515	0,515	0,00004	— 0,00001
9.	56,4	0,52	0,520	0,00001	— 0,00003
10.	62	0,513	0,519	0,00002	— 0,00002

In Fig. 4 bedeuten die Kreise die beobachteten Widerstände in Hundertstel Ohm, die Kreuze die beobachteten Temperaturkoeffizienten mal 10^5. Bei der grossen Unreinheit der untersuchten Legierungen muss die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung immer noch als recht befriedigend bezeichnet werden.

Kapitel V.

Metallverbindungen.

Können zwei Metalle, deren Moleküle die Atome *pp* und *qq* enthalten, eine Metallverbindung *pq* eingehen*) und hält man beim Zusammenschmelzen diejenigen Bedingungen inne, unter welchen eine so grosse Menge der Metallverbindung erzeugt wird, als bei den gegebenen Mengenverhältnissen überhaupt möglich ist, so entsteht im Allgemeinen eine Legierung, welche neben den Molekülen der Metallverbindung Moleküle desjenigen Metalles enthält, welches im Überschuss vorhanden war. Fügt man daher dem Metalle *pp* zunächst geringe, dann immer grössere Mengen *qq* hinzu, so erhält man zunächst Legierungen aus $pp + pq$ dann die reine Metallverbindung *pq*, hierauf Legierungen $pq + qq$ und schliesslich das reine Metall *qq*.

Für die reine Metallverbindung, für welche jeder Grund für das sekundäre Glied der Hauptgleichung fortfällt, haben wir bereits geschlossen, dass ihr Temperaturkoeffizient den hohen Wert besitzen müsse, wie er ungefähr den reinen Metallen überall zukommt.

Der Temperaturkoeffizient wird daher bei Zusatz des einen Metalles zum anderen zunächst sinken, dann steigen, um sich an der Stelle, in welcher die reine Metallverbindung

---

*) Über die Gründe, welche bisher Metallverbindungen vermuten liessen, vergl. F. Förster, Über die chemische Natur der Metalllegierungen, Naturw. Rundschau IX. Jahrg. Nr. 36 bis 41.

auftritt ungefähr zur ursprünglichen Höhe zu erheben, worauf ein abermaliges Sinken und Wiederansteigen erfolgt.

Zeichnet man die Temperaturkoeffizienten daher als Kurve in gewohnter Weise in Koordinatenpapier ein, so erhält dieselbe hiernach an der Stelle der Metallverbindung eine scharfe Spitze nach oben.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch für den Widerstand anstellen. Mit Zusatz des einen Metalls zu dem anderen tritt zunächst das sekundäre Glied auf, erreicht sein Maximum um hinterher an der Stelle der Metallverbindung wieder zu verschwinden, worauf derselbe Vorgang sich wiederholt. Die Kurve der Widerstände muss daher an der Stelle der Metallverbindung eine wohldefinierte Spitze nach unten zeigen.

Man kann noch eine dritte charakteristische Linie einzeichnen. Wäre nämlich in voller Strenge die Gleichung 58):

$$74) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad C_0 \gamma = A_0 \times 0{,}004$$

gültig, so liesse sich ohne weiteres A_0 aus den Beobachtungen berechnen, dessen Reziproken eine lineare Funktion der Mengen des einen Metalls einer Legierung bilden. Trägt man daher die nach dieser Gleichung berechneten Werte:

$$75) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{1}{A_0} = \frac{0{,}004}{C_0 \gamma}$$

in Koordinatenpapier ein, so erhält man zwar keine gerade, aber doch eine nur wenig gekrümmte Linie, welche zunächst bis zur Metallverbindung reicht, worauf sich an diese eine zweite ähnliche Linie in irgend einem Winkel anschliesst.

Diese ausgezeichneten Punkte der drei Kurvenzüge geben somit ein, wie mir scheint, völlig einwandfreies Mittel, Metallverbindungen von den einfachen Legierungen zu unterscheiden.

Unter den mir vorliegenden Beobachtungsreihen befindet sich leider nur eine einzige, welche vollständig genug ist, nach der obigen Methode eine Metallverbindung zu entdecken, und selbst diese bricht bereits ab, ehe die reine

Metallverbindung erreicht ist. Es ist die Beobachtungsreihe von Haas an Kupfer-Zinklegierungen.*) Da Haas seine Beobachtungen an Drähten anstellte, Legierungen mit mehr als 50% Zinkgehalt aber wegen ihrer ausserordentlich grossen Sprödigkeit nicht zu Drähten ausziehen konnte, so bricht die Reihe bereits mit einem Zinkgehalt von 47% ab. Nichtsdestoweniger zeigt die Reihe mit voller Unzweideutigkeit das Vorhandensein der Metallverbindung *Cu Zn*, welche mit Rücksicht auf die Atomgewichte 50,6% Zink enthält.

Fig. 5 ist eine Kopie der von Haas gegebenen graphischen Darstellung der von ihm gemessenen Widerstände in Ohm. Die Abscissen geben die Gewichtsprozente Zink. Ausserdem sind die Beobachtungen von Matthiessen an Kupfer-Zink-Legierungen als Kreuze und solche von Wiedemann als Kreise von Haas eingetragen. Dieselben weichen zum Teil von den Haas'schen Beobachtungen so beträchtlich ab, dass seine Annahme, diese Abweichungen rühren von Verunreinigungen her, für zwei so sorgfältige Experimentatoren, wie Matthiessen und Wiedemann, ganz ausgeschlossen erscheint. Die Ursache ist offenbar die, dass Wiedemann und Matthiessen bei der Herstellung der Legierungen zufällig nicht überall die Bedingungen (etwa langes Zusammenschmelzen bei hoher Temperatur) genügend inne gehalten haben, um alles Zink in die Verbindung überzuführen, so dass sie hier Legierungen aus drei Metallen Kupfer, Zink und Kupferzink erhielten, deren Widerstand im Allgemeinen noch grösser sein muss, als derjenige der Legierungen aus zwei Metallen.

Haas beschreibt die von ihm gezeichnete Kurve mit folgenden Worten**):

„*Die schwarzen Punkte stellen die von mir gefundenen Zahlen dar. Der Kurvenzug, welcher durch diese Punkte*

---

*) Wiedemann's Ann. 52, S. 673, 1894.

**) l. c. pag. 685.

gezogen ist, zeigt bis 5 Proz. Zink ein sehr steiles Aufsteigen. Von hier beginnt die Neigung der Kurve gegen die Abscissenachse mehr und mehr nachzulassen, bis bei 34 Proz. etwa der Linienzug ein Maximum anzeigt. Auf diesen Punkt folgt ein steil abfallender Ast, welcher bis zu 47 Proz. sich verfolgen

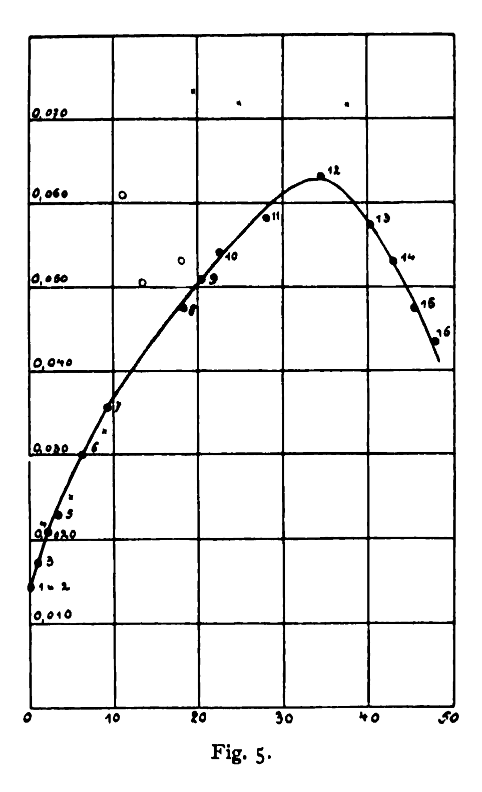


Fig. 5.

liess; über diesen Wert hinaus liessen sich leider keine Drähte mehr anfertigen.

Es ist immerhin interessant, dass die Kupferzinklegierungen bei 47 Proz. Zink dem elektrischen Strome denselben Widerstand entgegensetzen, als bei 14 Proz. Zink, ferner dass der spezifische Widerstand um 34 Proz. ein Maximum zeigt, welches den entsprechenden Wert des reinen Zinks noch übersteigt.

Da der spezifische Widerstand der Legierung von 47 Proz. bedeutend unter dem des reinen Zinks liegt, so muss sich die Kurve mindestens noch einmal nach oben wenden. Man muss also in dem Teile, welcher sich den Messungen entzog, entweder ein Minimum, oder ein Minimum und ein Maximum, oder vielleicht auch ein sprunghaftes Ansteigen der Linie annehmen."

Hätte Haas den Zinkgehalt seiner Legierungen nur um wenige Prozente vermehrt, so würde er, wie aus dem Folgenden hervorgeht, bei 50,6 % die oben genannte scharfe, nach unten gekehrte Spitze des Kurvenzuges bemerkt haben.

Fig. 6 ist eine Kopie der von Haas gezeichneten Kurve der Temperaturkoeffizienten. Er bemerkt dazu*):

„*Wir ersehen daraus, wie diese Grösse im Anfange ungemein rasch sich vermindert; bei etwa 5 Proz. beginnt die Kurve immer allmählicher abzufallen und wird bei 17 bis 30 Proz. nahezu horizontal, um von da bis zu 47 Proz. Zink wieder ziemlich steil sich zu erheben. Bei diesem Prozentgehalt hat der Temperaturkoeffizient denselben Wert, den er bei 2 Proz. hatte (!).*

Bei 5 Proz. hat er schon nahezu 70 Proz. seiner Gesamtänderung erreicht. Leider brechen die Beobachtungen bei 47 Prozent ab."

Hätte Haas seine Untersuchungen über 50,6 % fortgesetzt, so würde die Kurve der Temperaturkoeffizienten eine scharfe Spitze nach oben gezeigt haben.

Ich wende mich nun zur spezielleren Diskussion der von Haas gefundenen Werte.

Es mag vorweg bemerkt werden, dass bei den Beobachtungen hier bisher der Zufall eine grosse Rolle spielte.

Sind nämlich die Bedingungen nicht völlig inne gehalten, unter denen sich die Metallverbindung möglichst vollständig bildet, so wird man im Allgemeinen, wie bereits erwähnt, zu

*) l. c. S. 687.

grosse Werte für die Widerstände, zu kleine für die Temperaturkoeffizienten erhalten. Es verdienen daher von den Angaben verschiedener Beobachter unter sonst gleichen Umständen diejenigen das meiste Zutrauen für die vorliegenden Zwecke, welche den Widerstand am kleinsten, den Temperaturkoeffizenten am grössten wiedergeben. Im Allgemeinen

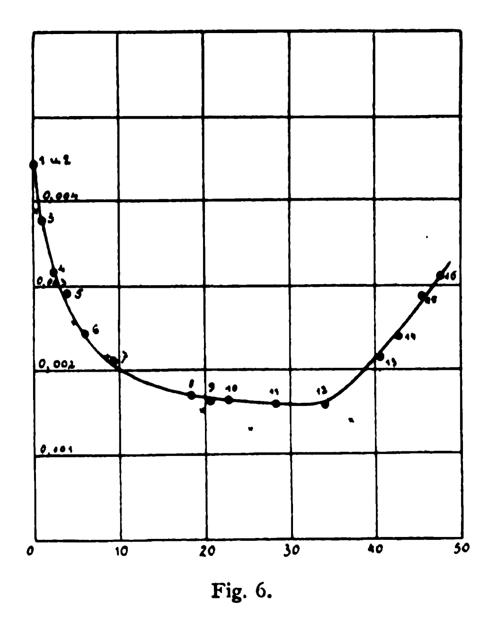


Fig. 6.

erfüllen die Werte von Haas diese Bedingung. Es ist aber charakteristisch, dass in den beiden Fällen, in welchen Matthiessen noch etwas kleinere Widerstände gefunden hat als Haas, sich diese Werte der Rechnung noch besser anschmiegen, als die Werte von Haas. Bei der Berechnung habe ich die Haas'schen Beobachtungsdaten so behandelt, als ob sie nur die gewöhnlichen Beobachtungsfehler enthielten, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit positiv und negativ ausschlagen, während ich den offenbar aus der Reihe herausfallenden Wert der Beobachtung 12 vielleicht besser

unberücksichtigt gelassen hätte. Es mag der Zukunft überlassen bleiben, die von mir gegebenen Konstanten nach etwas zu korrigieren.

Überblickt man die von Haas gezeichneten Kurven, so ist jeder Zweifel ausgeschlossen, dass hier nur die Verbindung $Cu\,Zn$ in Frage kommt. Die Vermutung von Haas, dass eine Verbindung $Cu_2\,Zn$ existiere, weil in dieser Gegend das Maximum des Widerstandes liegt, ist offenbar hinfällig; es erhellt vielmehr aus dem Vorhergehenden, dass die Stelle des Maximums des Widerstandes diejenige einer reinen Verbindung nicht ist. Dagegen fällt die Kurve in der Nähe von $Cu\,Zn$ bereits in so rapider Weise ab, dass man dieselbe in glattem Zuge unmöglich zu einem anderen Punkte führen kann, wenn man nicht ein sehr kompliziertes Verhältnis unter der Atomzahl im Molekül annehmen will. Ich habe daher die Verbindung $Cu\,Zn$ angenommen und zunächst die Gewichtsprozente Zink in Volumenprozente $Cu\,Zn$ umgerechnet, wobei ich als spezifisches Gewicht des $Cu\,Zn$ das mittlere spezifische Gewicht der Bestandteile angenommen habe. Das wahre spezifische Gewicht dieser Verbindung weicht zwar ein Wenig hiervon ab, dasselbe war mir jedoch zur Zeit, als ich die Rechnung anstellte, nicht genau bekannt und die durch diesen Fehler bedingten Korrektionen sind zu klein, als dass es sich lohnt, sie noch nachträglich anzubringen.

Es ergiebt sich dann für die Widerstände bei 0° C. die Gleichung:

$$76)\quad C_0 = \frac{1}{34{,}5n + 63{,}3(1-n)} + 0{,}3\frac{n\cdot(1-n)}{3(1-n)+n},$$
$$= \frac{1}{63{,}3 - 28{,}8n} + 0{,}15\frac{n(1-n)}{1{,}5-n}.$$

Hierin bedeutet n die Volumina des $Cu\,Zn$-Metalles in Teilen des Ganzen. Die innere Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle ist gleich Eins gesetzt.

In Fig. 7 ist die nach dieser Gleichung berechnete Kurve dargestellt; die Beobachtungswerte von Haas sind als Kreuze eingetragen. Die Abscissen bedeuten die Volumenprozente *Cu Zn*, die Ordinaten die zugehörigen Widerstände in Ohm.

Um den Temperaturkoeffizienten der reinen *Cu Zn*-Verbindung aufzufinden, bin ich folgendermassen verfahren.

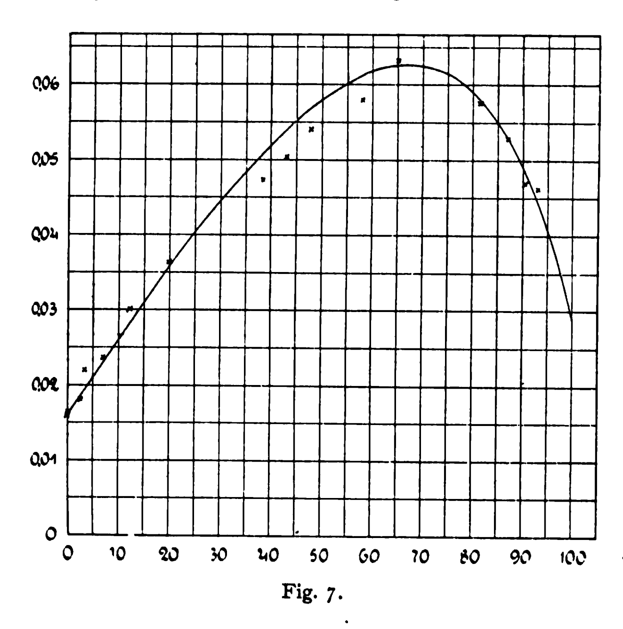


Fig. 7.

Sind die Temperaturkoeffizienten der beiden miteinander legierten Metalle einander genau gleich und ist $\beta = 0$, so ergiebt sich

$$\frac{1}{A_0} = \frac{\alpha}{C_0 \gamma}$$

als lineare Funktion von n. Sind die beiden Temperaturkoeffizienten einander nicht absolut gleich, aber doch nur wenig verschieden, ist ferner β nicht völlig $= 0$, aber doch sehr klein, so wird $\frac{\alpha}{C_0 \gamma}$ zwar nicht mehr linear, bildet aber doch eine wenig von der geraden Linie abweichende Kurve,

wenn man für α den einen der beiden Temperaturkoeffizienten einsetzt.

Für das reine Kupfer fand Haas im Mittel $\alpha = 0,004322$. Hiernach habe ich aus den Beobachtungswerten von Haas den Ausdruck $\frac{\alpha}{C_0 \gamma}$ berechnet und die Werte in Koordinatenpapier eingetragen. Es war hierbei nicht nötig die Abscissen in Volumprozente *Cu Zn* umzurechnen, da die eingetragenen Punkte doch von der geraden Linie abweichen.

In Fig. 8 geben die Kreuze diese Punkte wieder. Wie man sieht, liegen dieselben annähernd auf einem flachen Bogen, dessen Sehne etwa die eingezeichnete gerade Linie bildet. Der Bogen schneidet die Abscisse des reinen *Cu Zn* (50,6) etwa in der Ordinate 29. Wäre daher der Temperaturkoefficient des *Cu Zn* gleich dem des reinen Kupfers, so müsste die Zahl 29 der spezifischen Leitfähigkeit des *Cu Zn* in reziproken Ohm entsprechen. Aus den Widerständen haben wir jedoch gefunden, dass dieselbe 34,5 beträgt (vergl. Formel 76); hieraus geht hervor, dass der Temperaturkoeffizient des reinen *Cu Zn* grösser ist und

$$0,004322 \times \frac{34,5}{29} = 0,00515$$

beträgt, so dass er denjenigen des Eisens etwa erreicht.

Hiernach ergiebt sich ohne Weiteres der Temperaturkoeffizient der Legierungen aus der Gleichung

$$77) \quad \ldots \quad \gamma = \frac{\alpha' A_0 + \beta' B_0}{C_0},$$

worin α' der mittlere Temperaturkoeffizient ist. Ist l_1 die Leitfähigkeit des einen Metalles bei 0^0 C. und l_2 die des zweiten, während α_1 und α_2 die entsprechenden Temperaturkoeffizienten bilden, so ist

$$78) \quad \ldots \quad \alpha' = \frac{l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2}{l_1 + l_2}.$$

Der Wert von β' berechnet sich nach Gleichung 70.

Schon im vorigen Abschnitt fanden wir den Temperaturkoeffizienten der inneren Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle = 0,000669. Dieser Wert ist wahrscheinlich etwas zu gross, da wir den entsprechenden Wert für die Nickelmoleküle gleich Null gesetzt haben, während derselbe immer noch einen kleinen positiven Wert haben dürfte.

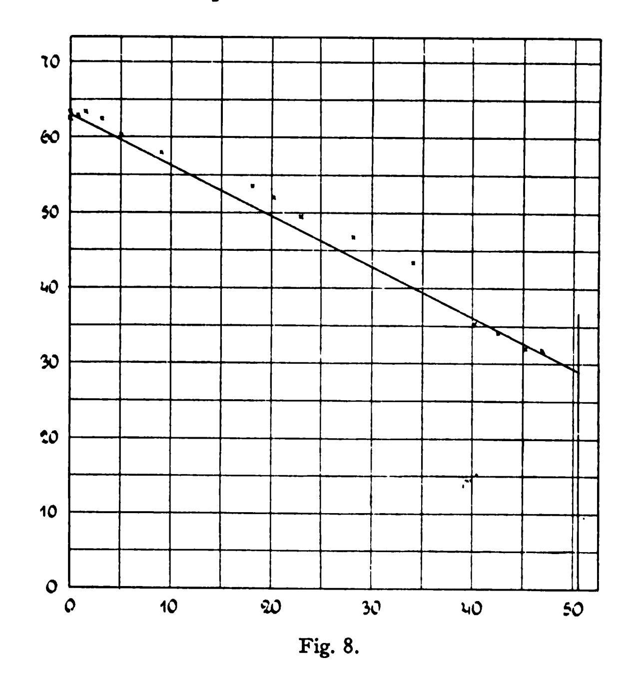


Fig. 8.

Wir tragen dem Rechnung, indem wir ihn hier auf 0,0006 herabsetzen. Wahrscheinlich ist auch diese Zahl noch etwas zu gross. Dann ergiebt sich der Temperaturkoeffizient der inneren Wärmeleitefähigkeit des Kupferzinks ebenfalls als sehr klein, und wir setzen denselben für unsere Zwecke hinreichend genau gleich Null.

Die so gewonnenen Werte von γ sind in Fig. 9 als Kurve eingetragen, während die Beobachtungswerte von Haas als Kreuze eingezeichnet sind.

Wie man sieht, lässt die Übereinstimmung unter den vorhandenen Umständen nichts zu wünschen übrig. Die

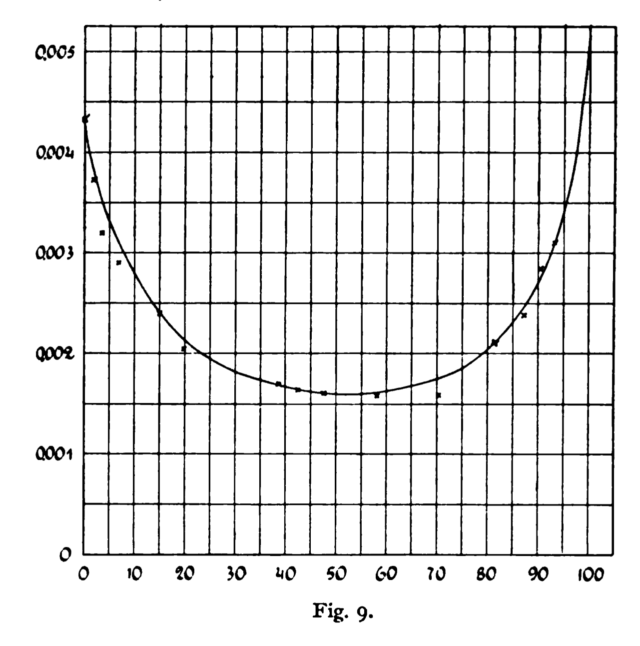


Fig. 9.

vollständige Formel für die Kupfer-Kupferzinklegierungen lautet demnach:

$$78)\quad C_0(1+\gamma t)=\frac{1}{\dfrac{n}{0{,}029\,(1+0{,}00515\,t)}+\dfrac{(1-n)}{0{,}0158\,(1+0{,}00432\,t)}}+\frac{0{,}3}{\dfrac{3}{n}+\dfrac{1+0{,}0006\,t}{1-n}}.$$

Wenn auch noch Abweichungen im Einzelnen zwischen Rechnung und Beobachtung vorhanden sind, so schliessen sich die Beobachtungsdaten im Ganzen doch so vortrefflich den Forderungen der Theorie an, dass ein Zweifel an dem Vorhandensein der Verbindung $CuZn$ völlig ausgeschlossen

erscheint. Es dürfte hiermit zum ersten Male der Beweis für die Existenz einer Metallverbindung, die schon so lange vermutet wurden, in aller Strenge erbracht sein.

Unterwirft man die Beobachtungen Matthiessens einer Durchsicht auf etwaiges Vorhandensein von Metallverbindungen, so deuten hier nur diejenigen Kompositionen (und zwar durch das abweichende Verhalten ihrer Temperaturkoeffizienten) ein Vorkommen solcher Verbindungen an, welche aus einem Metall der Klasse A (nämlich Blei, Zinn, Zink und Kadmium) mit irgend einem anderen Metalle bestehen. Es ist daraus zu schliessen, dass diese Metalle, wenn nicht ausschliesslich, so doch besonders leicht beim Zusammenschmelzen mit den anderen zu Verbindungen zusammentreten.

Von diesen Metallen Blei, Zinn, Zink, Kadmium nehme ich an (und komme darauf nach mehrfachem Zweifel immer wieder zurück), dass sie im Gegensatz zu den übrigen auch im festen Zustande einatomig sind, da ihre Legierungen untereinander kein sekundäres Glied besitzen. Mit dieser Einatomigkeit dürfte auch die Leichtigkeit, mit der ihre Moleküle in mehratomige eindringen, in Zusammenhang stehen.

Kapitel VI.

Der Widerstand der reinen Metalle.

Es erübrigt noch eine Bemerkung über den Widerstand der reinen Metalle einschliesslich der reinen Metallverbindungen.

Dieselben enthalten nur eine Sorte von Molekülen; ein Grund für das Auftreten thermoelektrischer Gegenkräfte erscheint daher zunächst nicht vorhanden. Sind aber die Vorstellungen, welche wir uns von dem Zustand eines festen Körpers auf Grund der mechanischen Wärmetheorie zu machen gewohnt sind, richtig, so sind wir gezwungen, das Auftreten des sogenannten Thomsonschen Phänomens, welches dem Peltierschen ganz analog ist, hier anzunehmen.

Ist nämlich die Wärme nichts anderes als eine Bewegung der kleinsten Teile eines Körpers, so geschieht diese Bewegung der Moleküle in einem Gase zwar mehr oder weniger unabhängig voneinander; wenigstens kann man sich hier, wo dieselben im allgemeinen frei voneinander sind, vorstellen, dass während ein Molekül sich gerade in Ruhe bebefindet, ein anderes in unmittelbarer Nähe mit höchster Geschwindigkeit an ihm vorüberschiesst. Bei festen Körpern dürfen wir uns aber diese Vorstellung nicht machen. Hier sind die Moleküle nicht frei, sondern irgendwie miteinander verkettet und wenn bei ihnen ähnliche Geschwindigkeiten vorkommen, wie bei Molekülen der gasförmigen Körper, so müssen sie schwingende Bewegungen ausführen, etwa wie die Ähren eines vom Winde bewegten Kornfeldes. Legen wir daher

eine gerade Linie durch einen Metallklotz und bestimmen für einen bestimmten Zeitpunkt die Geschwindigkeit der von ihr geschnittenen Moleküle von einem Endpunkte der Linie an, so werden wir die Geschwindigkeit derselben so verteilt finden, dass dieselbe von einem Molekül zum nächsten niemals ausserordentlich verschieden ist, aber doch zu- oder abnimmt, bis ein Maximum resp. die Geschwindigkeit Null erreicht ist. Wir haben also für einen bestimmten Zeitpunkt in unserer Linie stets Molekülgruppen, in welchen die Temperatur nach einer bestimmten Richtung wächst, während sie in der nächsten Gruppe nach derselben Richtung abnimmt. Durchfliesst daher ein elektrischer Strom das Metall, so passiert derselbe stets hinter einander Stellen in denen die Temperatur zu und wieder abnimmt. Damit wird er an den einen Stellen Wärme an den anderen Kälte erzeugen.

Die Wärmebewegungen werden damit durch den Strom verändert. Hört der Strom auf, so stellt sich der natürliche Zustand wieder her, und zwar um so geschwinder, je grösser die Wärmeleitefähigkeit des Metalles ist, d. h. je schneller sich abnorme Temperaturdifferenzen durch Wärmeleitung ausgleichen können. Nun ist, wie es scheint, das Auftreten von Temperaturdifferenzen, wie sie hier vorliegen, stets mit dem Auftreten elektromotorischer Kräfte verbunden. So sagt Maxwell*):

„*Die elektromotorische Kraft von einem Punkte eines Leiters aus homogenem Metall nach einem anderen hängt von der Temperatur dieser Punkte ab, wenn in einem Teile des Leiters eine merkliche Temperaturverschiedenheit stattfindet zwischen Punkten, deren Entfernung innerhalb der Grenzen der molekularen Wirkung liegt.*“

Wir haben uns daher in einem Metallstück bei einer vom absoluten Nullpunkt verschiedenen Temperatur nicht nur schnell wechselnde Temperaturen über die kleinsten Teile

*) Maxwell, Die Elektricität, deutsch von Graetz, Braunschweig 1883, S. 140.

zerstreut vorzustellen, sondern auch ebensoviele nach Sinn und Richtung beständig wechselnde elektromotorische Kräfte, deren Summe für jeden durch ein Metallstück gelegten Diameter gleich Null ist. Geht ein elektrischer Strom durch das Metall, so entstehen in jedem Augenblick neue elektromotorische Kräfte, die sich den im natürlichen Zustande vorhandenen superponieren, deren Summe in Richtung des Stromes jedoch nicht gleich Null ist, und die genau denen gleichen, welche wir oben an der Thermosäule studiert haben. Es entsteht so in den reinen Metallen ein scheinbarer Widerstand, in gleicher Weise, wie wir ihn bei der Berührung heterogener Moleküle auftreten sahen. Statt der heterogenen Moleküle haben wir hier Molekülgruppen gleicher Art aber von ansteigender und absteigender Temperatur. An Stelle der inneren Wärmeleitefähigkeit der Moleküle tritt hier die Wärmeleitefähigkeit der Molekülgruppen, das ist die innere Leitefähigkeit des Metalles für Wärme, die wir beobachten.

Wir können daher ohne weiteres die für die Thermosäule gefundene Formel auch hier mit gleichem Recht wie früher anwenden und haben zu setzen

$$79) \quad . \quad . \quad r = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} \cdot \frac{l}{q} f(T).$$

Hierin ist n offenbar gleich $\frac{1}{2}$ und $a = b$, mithin wird

$$80) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad r = \frac{1}{4a} \cdot \frac{l}{q} f(T)$$

oder für l und $q = 1$,

$$81) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad r = \frac{f(T)}{4a},$$

worin a die innere Wärmeleitefähigkeit des Metalles bezeichnet.

Für die Funktion $f(T)$ werden wir aber hier erwarten, dass sie eine andere sei, als wir sie für das sekundäre Glied bestimmten, denn dort hing dieselbe von der Natur der sich berührenden heterogenen Moleküle ab, die an sich mit der Temperatur nicht veränderlich ist. Hier dagegen ist es

das verschiedene Temperaturgefälle, welches das Auftreten der elektromotorischen Gegenkräfte bedingt, und das offenbar wieder von der mittleren Temperatur des Metalles abhängig ist.

Für das sekundäre Glied bestimmte sich $f(T)$ leicht nach der Erfahrungsregel von Matthiessen und Vogt. Auch für die reinen Metalle liegt eine solche Erfahrungsregel vor. L. Lorenz*) hat nämlich gefunden, dass, wenn man mit k_e die Leitungsfähigkeit der Metalle für die Elektricität, mit k_w diejenige für die Wärme bezeichnet, die Beziehung gilt

$$82) \quad \dots\dots \quad \frac{k_w}{k_e} = \text{Const.} \times T.$$

In unserer Schreibweise

$$83) \quad \dots\dots \quad r = \frac{\mu}{4a} T.$$

Mithin ist

$$84) \quad \dots\dots \quad \psi(T)\,\psi'(T) = 0{,}24\,\mu\,T$$

Diese Gleichung wird erfüllt, wenn man setzt

$$85) \quad \dots\dots \quad \psi(T) = \sqrt{0{,}24\,\mu}\;T;$$

$$86) \quad \dots\dots \quad \psi'(T) = \sqrt{0{,}24\,\mu}$$

Mithin wird $\varphi(T)$ für die reinen Metalle nach Gleichung 49:

$$87) \quad \dots\dots \quad \varphi(T) = \sqrt{\frac{\mu}{0{,}24}}.$$

Setzen wir hierin den Wert von μ aus Gleichung 83 ein, so wird

$$88) \quad \dots\dots \quad \varphi(T) = \sqrt{\frac{4ar}{0{,}24\,T}}.$$

Berücksichtigen wir endlich, dass hier abweichend von der Thermosäule der Wärmeaustausch nicht nur in der Richtung des elektrischen Stromes, sondern nach allen Seiten stattfindet, so ist a noch mit 3 zu multiplizieren.

---

*) L. Lorenz, Wied. Ann. 13, S. 599, 1881.

Wir erhalten also

$$88a) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \varphi(T) = 7{,}07 \sqrt{\frac{a\,r}{T}}.$$

Für das reine Kupfer ist z. B., wenn wir als Länge ein Meter, als Querschnitt ein Quadratmillimeter und als Zeit die Sekunde als Einheit betrachten, für 0^0 Cels. oder $T = 273$

$$a_0 = 0{,}0001.$$
$$r_0 = 0{,}016.$$

Mithin wird

$$\varphi(T_0) = 0{,}00054 \text{ Volt.}$$

Diese Grösse ist etwa fünfmal so gross, als die entsprechende elektromotorische Kraft für 1^0 Temperaturdifferenz, welche wir z. B. an einem Wismuth Antimon-Element beobachten. Wir befinden uns also mit den von uns angenommenen thermoelektromorischen Kräften innerhalb der Grössenordnung, die diese Kräfte auch für unsere sonstigen Beobachtungen ergeben.

Kapitel VII.

Bemerkungen über die gewöhnlichen thermoelektromotorischen Kräfte.

Im Jahre 1853 stellten Wiedemann und Franz den Satz auf*), dass die Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und Elektricität einander proportional seien.

Hiernach wäre μ in Gleichung 83 eine von der Natur der Metalle unabhängige Konstante.

Sehen wir von der Wirkung der Berührung heterogener Moleküle ab, so würden unter diesen Umständen keine thermoelektromotorischen Kräfte auftreten können, wenn wir einen aus zwei verschiedenen Drähten zusammengesetzten Ring an einer Lötstelle stärker als an der anderen erwärmen.

Nun aber ergeben alle Beobachtungen nur annähernd proportionale Werte für jene Leitfähigkeiten.

Weichen aber die Werte für zwei verschiedene Metalle auch nur um einige Prozente voneinander ab, so resultiert, wenn diese Konstanten $\varphi(T)'$ und $\varphi(T)''$ sind, bei einer Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen von 1^0 eine thermoelektromotorische Kraft

$$89) \quad \varphi(T) = \varphi(T)' - \varphi(T)'',$$

welche einen Bruchteil von 540 Mikrovolt beträgt und somit in die Grössenordnung der elektromotorischen Kräfte vieler Thermoketten völlig hineinfällt.

---

*) Poggend. Ann. 89, S. 531.

Diese elektromotorische Kraft aber ist, wie wir gesehen haben, unabhängig von der mittleren Temperatur der Lötstellen und nur abhängig von der Temperaturdifferenz der beiden.

Man kann daher ohne weiteres die ganze Clausius'sche Theorie der Thermoketten auf diese Thermokräfte anwenden.

Aber auch aus der Berührung heterogener Moleküle resultieren thermoelektrische Kräfte von der Form

$$90) \quad \ldots\ldots \quad \varphi(T) = \frac{C}{\sqrt{T}},$$

wie wir früher gesehen haben, und wir dürfen annehmen, dass sich diese gerade so wie in den Legierungen den anderen elektromotorischen Kräften einfach superponieren. Die Thermokräfte unserer Beobachtung erhalten also die Form einer Summe, oder, da hier keine richtende Kraft durch den Strom vorhanden ist und deshalb ihr Sinn ebensowohl der entgegengesetzte sein kann, gelegentlich die Form einer Differenz.

Im letzteren Falle nimmt die thermoelektromotorische Kraft für 1^0 Temperaturdifferenz oder kürzer die spezifische thermoelektrische Kraft π die Form an

$$91) \quad \ldots\ldots \quad \pi = C_1 - \frac{C_2}{\sqrt{T}}.$$

Hierin wird $\pi = 0$ für

$$92) \quad \ldots\ldots \quad T = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^2.$$

Letzteres ist die sogenannte Neutraltemperatur der Thermoelemente.

So fand Avenarius für Kupfer-Eisen dieselben bei 276^0. Bei 20^0 ist nach Matthiessen die spezifische thermoelektromotorische Kraft gleich 17,6 Mikrovolt. Es ist also für Kupfer-Eisen

$$0 = C_1 - \frac{C_2}{\sqrt{549}} \text{ und}$$

$$17{,}5 = C_1 - \frac{C_2}{\sqrt{293}},$$

woraus für die spezifische thermoelektromotorische Kraft des Kupfer-Eisenelementes in Mikrovolt folgt:

$$93) \quad . \quad . \quad \pi = -47{,}3 + \frac{1105}{\sqrt{T}}.$$

Hiernach weicht das Eisen vom Kupfer um etwa 9 % von der obigen Regel von Wiedemann und Franz ab.

Sehr gering ist dagegen die Abweichung beim Kupfersilberelement, für welches die Formel gilt:

$$94) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \pi = +2 + \frac{5{,}36}{\sqrt{T}},$$

so dass die Abweichungen von der obigen Regel hier nur ½ % betragen.

Für Kupfer-Zink ergiebt sich:

$$95) \quad . \quad . \quad . \quad \pi = 24{,}4 - \frac{421}{\sqrt{T}},$$

woraus dann für Silber-Zink folgt:

$$96) \quad . \quad . \quad . \quad \pi = 22{,}4 - \frac{426{,}36}{\sqrt{T}}, \quad \text{etc.}$$

Sind die Temperaturen der beiden Lötstellen eines Thermoelementes gleich T_1 und T_2, so erhält man für diese Temperaturdifferenz ohne weiteres die thermoelektromotorische Kraft durch Integration aus der spezifischen thermoelektromotorischen Kraft, nämlich

$$\Pi = C_1 (T_2 - T_1) + 2\, C_2 (\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})$$

Kapitel VIII.

Zusammenstellung einiger Konstanten.

Setzt man die innere Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle bei 0° Cels. gleich 1, so ist nach dem vorigen diese Grösse für

Kupfer	$1 + 0{,}0006\, t^0\, C.$
Silber	2,3
Gold	2
Nickel	1,5
Kupferzink	3.

Ferner ist unter der gleichen Bedingung für

Gold-Silber	$\mu = 0{,}7407$
Kupfer-Gold	„ 0,3717
Kupfer-Nickel . . .	„ 2,42
Kupfer-Kupferzink . .	„ 0,3.

Den spezifischen Widerstand des *CuZn*-Metalles fanden wir gleich 0,029 und den zugehörigen Temperaturkoeffizienten gleich 0,00515.

Kapitel IX.

Aufgaben der Zukunft.

Die Aufgabe, welche die Zukunft zu lösen hat, ergiebt sich nach dem vorigen ziemlich von selbst. Das noch ausserordentlich spärliche Beobachtungsmaterial ist zu ergänzen. Zunächst hat man die einfachen Metalle in möglichster Reinheit darzustellen, zu Legierungen zusammenzuschmelzen, deren Widerstände in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, sowie ihre thermoelektromotorischen Kräfte bei verschiedenen Temperaturen zu messen.

Überall, wo der Kurvenzug der Widerstände und deren Temperaturkoeffizienten Einschnürungen zeigt, sind Metallverbindungen zu vermuten. Man hat dann das Zusammenschmelzen zu wiederholen und den Bedingungen nachzuspüren, unter denen bei gleicher atomistischer Zusammensetzung die kleinsten Widerstände und grössten Temperaturkoeffizienten erzielt werden. Wahrscheinlich wird langes Zusammenschmelzen unter Innehaltung einer ganz bestimmten Temperatur die vollkommensten Resultate erzielen lassen. Dann sind die Verbindungen rein darzustellen und ihre physikalischen und galvanischen Eigenschaften zu studieren.

Über die Metallverbindungen, welche wahrscheinlich technisch von grosser Wichtigkeit werden dürften, mögen noch einige Andeutungen erlaubt sein.

Wenn man in eine saure Lösung von Kupfersulfat getrennt Kupfer und Platin eintaucht, so haben beide zunächst ein verschiedenes Potential in Bezug auf die Flüssigkeit.

Berührt man die beiden mit einander, so entsteht ein elektrischer Strom, der jedoch schwächer und schwächer wird, bis beide dasselbe Potential gegen die Flüssigkeit besitzen. Das Kupfer hat hierbei sein Potential nicht geändert, aber das Platin hat sich polarisiert und zeigt jetzt das Potential des Kupfers. Legiert man daher Kupfer mit einem Metall, welches in der elektrischen Spannungsreihe vom Kupfer aus nach der Seite des Platins liegt, und taucht die Legierung in eine Salzlösung, so wird sie die Spannung des Kupfers gegen die Lösung zeigen. Liegt dagegen das mit dem Kupfer legierte Metall nach der anderen Seite, so wird man im allgemeinen die Spannung des letzteren erhalten.

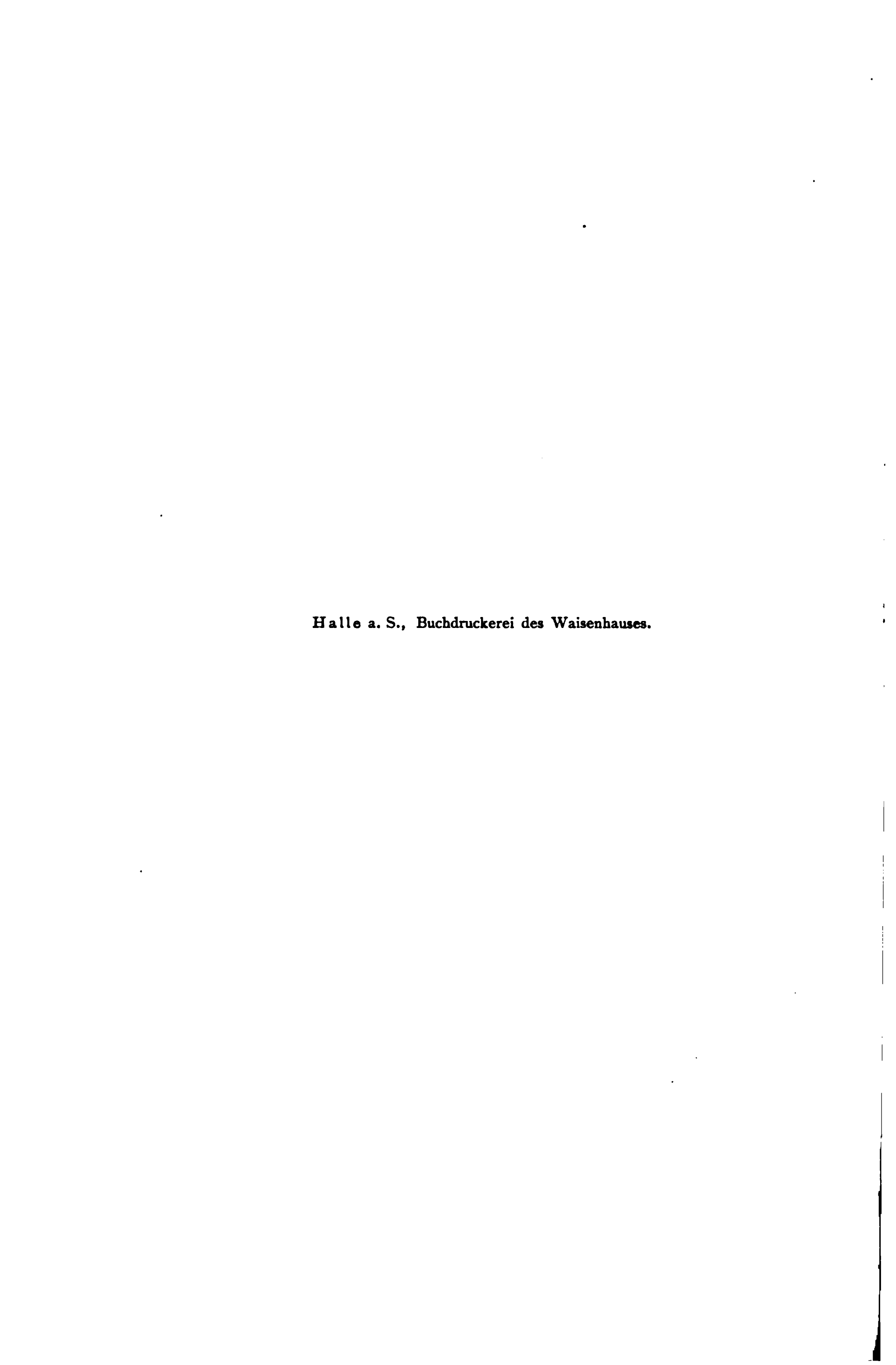
Nun ist bekannt, dass gutes Messing, welches weniger als 50 % Zink enthält, in Säuren, welche sonst das Zink lösen, nicht angegriffen wird. Dieses Messing zeigt vielmehr die Spannung des Kupfers. Es geht daraus hervor, dass die Spannung des Kupferzinkmetalles gegen die Säure mindestens dieselbe ist, wie die des Kupfers, wahrscheinlich sich aber mehr derjenigen der Edelmetalle nähert. Die weniger leichte Oxydierbarkeit des Messings an der Luft als die des Kupfers hängt offenbar damit zusammen. Um die Stellung des Kupferzinkmetalles in der Spannungsreihe zu bestimmen, muss man dasselbe rein darstellen, sodass es weder freies Kupfer noch Zink enthält. Die bisher erzielten regellosen Resultate am Messing rühren zweifellos daher, dass man wegen Unbekanntschaft mit den vorliegenden Verhältnissen die nötigen Vorbedingungen für eine möglichst vollkommene *CuZn*-Bildung nicht einzuhalten verstand. Jedenfalls aber zeigt bereits das Gesagte, dass eine Metallverbindung keineswegs die mittlere Eigenschaft ihrer beiden Komponenten besitzt, sondern sich völlig abweichend von diesen verhalten kann. Aus dem Verhalten des Kupferzinkmetalles darf man sogar den Schluss ziehen, dass eine aus unedlen Metallen hergestellte Verbindung gelegentlich sehr wohl die Eigenschaften eines Edelmetalles besitzen kann.

Hierzu mag noch eine merkwürdige, bisher nicht veröffentlichte Beobachtung erwähnt werden.

Wenn man eine Bleischwammplatte in reine verdünnte Schwefelsäure taucht, so findet eine Gasentwickelung nicht statt. Zuweilen hat aber käufliche verdünnte Schwefelsäure die Eigenschaft, dass eine in sie eingetauchte Bleischwammplatte in ihr aufbraust, wie eine Platte Rohzink.

Herr Dr. Kugel, welcher die Erscheinungen zuerst studierte, fand, dass dieselben von kleinen, direkt nicht nachweisbaren Mengen von Schwermetallen, welche die Säuren verunreinigen, hervorgerufen werden, und dass besonders hier auch Wolfram eine Rolle spielt. Später hat Dr. Lucas die vorliegenden Verhältnisse noch einmal systematisch untersucht und gefunden, dass nur das Platin das sogenannte Nachkochen (Gasentwicklung nach Aufhören des Ladestromes) an den negativen Platten der Bleiakkumulatoren erzeugte, so lange nur ein einziges der zum Versuch herangezogenen Metalle in der Schwefelsäure gelöst wurde. Selbst Silber und Gold erwiesen sich in den geringen Zusatzmengen als unwirksam, ebenso Kupfer und Wolfram für sich allein. Wurde der Säure dagegen das Gemisch einer Lösung von Kupfer und Wolfram zugesetzt, so erfolgte das Aufbrausen der Bleischwammplatten, wenn auch nicht völlig so stark, wie bei Zusatz von Platinlösung. Hier liegt nun die Frage nahe: Scheidet sich vielleicht eine Wolframkupfer- oder eine Bleiwolframkupferverbindung auf den Bleischwammplatten ab, und besitzt dieselbe Eigenschaften ähnlich denen des so kostbaren Platins?

Giebt es vielleicht Metallverbindungen, welche im reinen Zustande die Elektricität besser leiten, als Silber und Kupfer?



Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

Es wird gebeten, folgende Druckfehler zu verbessern:

Seite 36 Zeile 3 v. u. lies: $-\beta \times 10^6$ statt $-\beta \times 10^5$

" 60 " 6 v. u. " 0,6717 statt 0,3717.

